



TITLE:

C_<60>薄膜及び単結晶の光学スペクトル

AUTHOR(S):

秋元, 郁子

CITATION:

秋元, 郁子. C_<60>薄膜及び単結晶の光学スペクトル. 物性研究 1996, 67(1): 57-86

ISSUE DATE:

1996-10-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/95933>

RIGHT:

C₆₀ 薄膜及び単結晶の光学スペクトル

京都大学大学院理学研究科物理学第一専攻

秋元郁子

C₆₀の固体状態では分子同士は van der Waals 力で弱く相互作用していて、光学スペクトルには主に分子としての特徴が現れる。その一方で、薄膜の吸収スペクトルには溶液では現れない吸収帯が現れ、電荷移動型励起子による吸収と解釈されている。また、薄膜、単結晶では光伝導や光誘起重合が起こることも知られ、凝縮系としての性質が確かに現れている。単結晶について発光過程の研究が盛んに行われているが、試料依存性が強いいため、その発光始状態や緩和機構については未だ解明されていない。

本研究では C₆₀ 薄膜と粉末から気相成長させた単結晶を用いて、4K~300K の温度範囲で光学スペクトル測定を行った。薄膜の光吸収の吸収端構造から最低一重項励起子エネルギーを 1.84eV と見積もった。単結晶において 2.41eV 光によるバンド間励起では、4.5K において2種類の発光帯が共存しているのを観測した。すなわち、20K 以下の低温でのみ現れる発光帯 (TypeB と呼ぶ) と、20K 以上で残る発光帯 (TypeA と呼ぶ) である。1.69eV 光によるギャップ内共鳴励起においては TypeA に分類される発光のみが観測され、この発光はバンドギャップ内の局在準位に起因することがわかった。励起閾値が異なる2つの発光帯が低温で現れることは、D. J. van den Heuvel⁽²⁸⁾らが報告している 1.2K での結果と一致している。彼らは TypeB 発光の励起の閾値が 1.81eV にあることを励起スペクトル測定から確かめている。

TypeB 発光は励起閾値が吸収端とほぼ一致し、スペクトル形状が溶液の発光と類似していることから、孤立分子の性質を反映したフレンケル励起子に起因するものと考えられる。TypeA 発光は、十分低温での結晶内に生じた何らかの格子不整や欠陥によりバンドギャップ内に生じた局在準位に起因するものと考えられる。

C₆₀単結晶の発光スペクトルは試料依存性や経時変化があり複雑であるが、本論文では発光スペクトルの温度依存性、励起エネルギー依存性、試料依存性、経時変化に着目し、既に報告されている結果とも照らし合わせ、主に TypeA、TypeB 発光帯の発光始状態について考察をする。

目次

1. 序論	60
1.1 C ₆₀ について	60
1.2 C ₆₀ 光スペクトル測定現状	60
1.2.1 吸収スペクトル	61
1.2.2 発光スペクトル	61
1.3 本研究の目的	61
2. 実験方法	62
2.1 単結晶作製	62
2.2 吸収スペクトル測定	63
2.3 発光スペクトル測定	63
2.3.1 Xe ランプを用いた弱励起	63
2.3.2 Ar イオンレーザー、2.41eV (514.5nm)励起	63
2.3.3 Ti:Sapphire レーザーによる共鳴励起	64
2.4 励起スペクトル測定	64
2.5 反射スペクトル測定	65
2.6 発光スペクトルの補正について	65
2.7 試料の整理	65
3. 実験結果	66
3.1 薄膜の発光、吸収スペクトル	66
3.2 結晶の光学スペクトル	68
3.2.1 反射スペクトル	68
3.2.2 発光スペクトル	68
3.2.3 励起スペクトル	69
3.3 20K 以下での発光スペクトルとギャップ内共鳴励起発光	71
3.3.1 バンド間励起発光スペクトル	71
3.3.2 バンド内共鳴励起発光スペクトル	72
3.4 試料 VI の発光スペクトルの温度変化	73

4. 考察	75
4.1 バンドギャップエネルギー	75
4.2 発光スペクトルの解釈	75
4.2.1 TypeA 発光	75
4.2.2 TypeB 発光	76
4.3 発光始状態についての考察 I	77
4.4 発光始状態についての考察 II	79
4.4.1 TypeC 発光	79
4.4.2 TypeD 発光	79
5. まとめと今後の課題	80
APPENDIX	80
A.1 発光強度のアレニウス型の消光	80
A.2 光重合	81
A.3 C ₆₀ における Herzberg-Teller 遷移	81
A.4 試料 V についての発光スペクトルと共鳴励起発光	82
A.4.1 バンド間励起発光スペクトル	82
A.4.2 バンド内共鳴励起発光スペクトル	82
A.5 発光スペクトルのサイト依存性と経時変化	82
謝辞	84
参考文献	84

1. 序論

1.1 C₆₀ について

60 個以上の炭素原子が籠を成しているフラーレン族はダイヤモンド、グラファイトに続く新しい炭素の同素体として注目を集めている。特に C₆₀ は切頭 12 角形 (truncated icosahedron) の頂点に炭素があり、60 個の各原子は等価で、12 個の五角形と 20 個の六角形とから構成される、サッカーボールでおなじみの形状を持つ、最も高い対称性 I_h を持つ安定な分子である⁽⁴⁸⁾ (図 1.1)。

炭素原子は 4 つの不对電子を持ち、擬 sp² 混成軌道を形成する電子が σ 結合して安定な分子の骨格を形造る一方、π 電子が導径

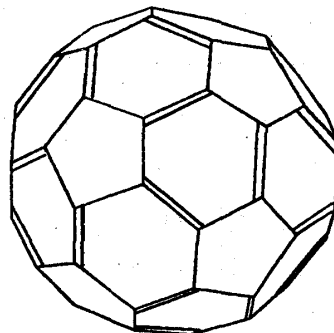


図 1.1 C₆₀ 分子模型図

方向にのびている。C₆₀ 分子の光学的性質を決定しているのはこの π 電子であり、その電子軌道が Hückel モデル計算により求められている⁽¹⁾

(図 1.2)。最高占有分子軌道 (HOMO) は h_u、最低非占有分子軌道 (LUMO) は t_{1u} で、HOMO-LUMO 遷移はパリティ禁制である。また、一電子の局所密度近似法 (LDA) による計算から HOMO-LUMO エネルギーギャップは 1.9eV 程度と求められている⁽²⁾。

固体状態において、純度の高い結晶では、室温で face-centered-cubic (fcc) 構造をとり⁽³⁾、温度を 250K 以下に下げると、個々の分子の回転が制限され、fcc 構造から single-cubic (sc) 構造へ秩序・無秩序転移の 1 次相転移が起こることが結晶構造解析からわかっている⁽⁴⁾。90K で分子の回転が凍結するガラス転移が起こるが、さらに注意深い測定によって、90K 以下では格子定数が 2a₀ の fcc 超格子構造をとることが明らかになった^(5,37)。C₆₀ の分子間の相互作用は van der Waals 力で弱く、分子性結晶であるため、固体状態でも溶液と同じような孤立分子の特徴が光学スペクトルに現れる。では、固相において分子間相互作用はどの程度働いているのであろうか。LDA に基づくバンド計算⁽²⁾から fcc 結晶ではバンド幅 0.4eV、バンドギャップ 1.5eV の真性半導体になることが示唆されている。薄膜、結晶における光伝導の報告もあり⁽³⁴⁾、光励起下において分子間相互作用が有効に働いているのがわかる。

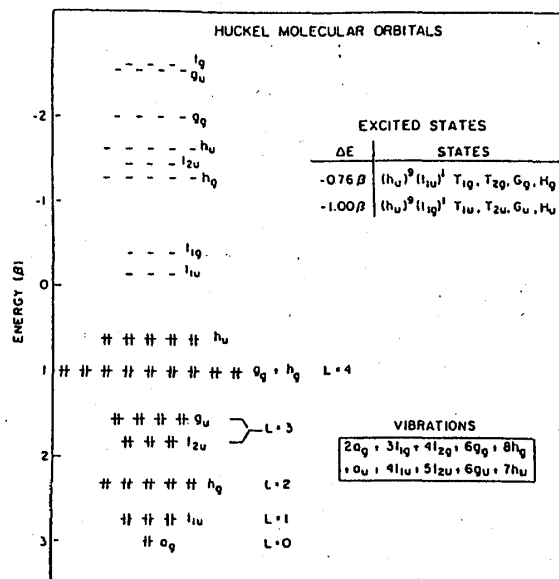


図 1.2 C₆₀ 分子の 1 電子軌道 (ref. (1))

1.2 C₆₀ 光スペクトル測定の実状

C₆₀ が精製された当初は主に溶液についての光学測定が行われた。次に蒸着膜が作られ、薄膜における光学測定が数多く行われ、かつ半導体としての性質が調べられた。しかし、薄膜は不均一性が大きく、さらに表面効果が妨げとなり C₆₀ 固体の本来の性質を知るための適当な試料とはいえない。そこで単結晶を測定に用いることが不可欠となり、最近では単結晶を用いた測定が盛んに行われている。

1.2.1 吸収スペクトル

溶液において、禁制遷移 $h_u \rightarrow t_{1u}$ による弱い吸収帯が 1.8eV (± 0.1 eV) から 2.3eV にかけて出現する。この吸収帯の低エネルギー部には振動構造が現れ、1 分子モデルで双極子遷移が分子内振動モードと結合して起こる遷移、Herzberg-Teller 遷移に基づいていくつかの解釈がなされている^(14,50)。薄膜、単結晶においてもほぼ同じ構造が現れ、固体におけるこの構造も C₆₀ 分子に由来するものと考えられている。一方、薄膜、単結晶のような固体では溶液では見られなかった吸収帯が 2.2~2.7eV に現れる^(10-13,24,25) (図 3.3 参照)。凝縮状態になって初めて現れるこの吸収帯は、1 分子モデルでは無視されていた分子間相互作用が固体では有効に働いていることを示唆している。電子の輸送と Coulomb 斥力の両方を考慮に入れた計算結果との対応から、この吸収帯は電荷移動型励起子 (CT-exciton) による吸収であろうと指摘されている⁽³³⁾。また、薄膜、単結晶における光学バンドギャップエネルギーについては、光吸収、光電子分光、反射測定、偏光解析のそれぞれの測定結果において 1.72eV から 2.3eV の間で報告者により異なっている^(9-11,13-15,18,23-25)。「バンドギャップエネルギー」の定義の問題とも思われるが、同一の測定法から得られる値も一致しているわけではない。

1.2.2 発光スペクトル

C₆₀ 分子の発光過程については溶液における測定から次のように考えられている。発光は最低励起一重項 S₁ からの蛍光であり、双極子禁制遷移である。発光寿命は項間交差の速度で決まり 1nsec. 程度と短い^(8,9)。励起された電子は即座に三重項状態に遷移し、大部分の電子は無輻射過程により基底状態へ緩和する^(8,9)。従って、量子効率は 10⁻⁴ 程度と低い⁽¹⁹⁾。溶液の発光スペクトルは鋭い振動構造を伴い、吸収の立ち上がりとはほぼ一致する 1.9eV に発光の立ち上がりが観測される⁽⁶⁾。発光の振動構造は、対称性の低下により弱く許容になった HOMO-LUMO 遷移 (ゼロフォノン線) と分子内振動との結合で許容になる Herzberg-Teller 遷移とで説明されている^(26,50)。

薄膜においては溶液と同じく発光寿命が 1nsec. 程度と短い^(22,38)。しかし、発光スペクトルは溶液での発光スペクトルとは異なり、不均一性によるブロードニングによって、メインピークが 1.69eV にある振動構造を伴う 1.8~1.4eV に広がったスペクトルが見られる^(28,30,11-17,19,20)。従って、薄膜の発光の始状態については、溶液での解釈を適用できない。

一方、結晶においては薄膜のスペクトルの構造を鋭敏化した明瞭なピークをもつスペクトルが 10K 程度の低温で得られる^(26,28)。また、試料によっては 1.2K の極低温で、鋭い振動構造をもつ溶液の発光スペクトルに類似した発光帯が高エネルギー側に現れることが報告されている⁽²⁶⁾。これら 2 種類の発光帯は、励起閾値が異なることが励起スペクトルから明らかにされている⁽²⁶⁾。このように単結晶での発光スペクトルには強い試料依存性があり、異なる発光始状態からの複数の発光帯で構成されていることがわかってきた。

1.3 本研究の目的

1.2 に述べたように、C₆₀ 単結晶について 1.2K の極低温で、試料に依存して 2 種類の発光スペクトルが観測されることが報告されている⁽²⁶⁾。それぞれの発光帯の励起の閾値 (E_s) は、光吸収の吸収端とはほぼ一致する $E_s=1.81$ eV と、吸収端より低エネルギーの $E_s=1.69$ eV であることが励起スペクトル測定から明らかにされている。従って、低温での発光スペクトルは少なくとも 2 種類の始状態の異なる発光帯から構成されている。このような発光始状態についての知見は、単結晶が用いられるようになって初めて得られた。薄膜における発光スペクトルは、高純度の試料においては、

ほとんど試料依存性がない、比較的単純なスペクトル構造を示すことが知られている。しかし、単結晶においては発光スペクトルには強い試料依存性が現れ、また発光帯の振動構造が明瞭化した反面、複雑さが増した。

また、単結晶における光音響スペクトル (PAS) により、光学的なエネルギーギャップは 1.80eV 以上であることが指摘されている⁽³⁵⁾。一方、光伝導の測定では 260K 以上で 1.65eV 光により電気伝導が異常に増大する⁽³⁴⁾。つまり、バンドギャップ内に熱活性により電気伝導に寄与する局在準位があることが示唆されている。1.65eV の光伝導の異常は 1.69eV に励起閾値をもつ発光の始状態との関連からも興味深い。

本研究では、薄膜と気相成長法により作成した単結晶を用いて、発光始状態や緩和過程について理解を深めることを目的として、温度や励起エネルギーを変数として光学スペクトル測定をおこなった。薄膜の光吸収の吸収端からバンドギャップエネルギーを見積もり、ギャップ内励起とバンド間励起で発光スペクトルを測定し、発光に関与するギャップ内の準位について研究を進めた。その結果、上述したようなバンドギャップ内にある発光始状態を確認できた。いくつかの単結晶についての発光測定から、発光スペクトルの試料依存性についても検討する。

2. 実験方法

2.1 単結晶作成

C₆₀ 固体では分子同士の相互作用は van der Waals 力で弱いため、加熱により固相から気相への昇華がおこる。このことを利用して C₆₀ 粉末から気相成長法により単結晶を育成することができる。

99.98%の純度と保証されている Term 社製 C₆₀ 粉末を用いた。精製過程で用いる溶媒、トルエンが混入しているのでそれを除去する必要がある。直径約 10mm のパイレックス管に乳鉢で擦り潰した粉末を 100mg~200mg 入れ、約 200°C に熱しながら 10⁻⁶ Torr 代で 24 時間以上真空引きし、脱ガスした後、真空中で封じ切り 8cm 程度のアンブルをつくる。これを温度勾配のある電気炉に入れ結晶を成長させる。

電気炉は 0.5mm のニクロム線を外径 29mm、内径 25mm の石英管に 2 つの部分に分けてほぼ 5mm 間隔に巻いて、断熱材でくるみ固定した。均一な温度勾配を得るためにニクロム線はできるだけ均等に巻いた。温度勾配は温度コントローラー (ES100P) 2 台で制御した。

アンブルを炉に入れ、はじめ結晶を成長させる側 (結晶面) を 550°C、粉末側 (粉末面) を 400°C に 90 分保ち結晶面に残留している粉末を粉末面に掃き出す。後、粉末面を 550°C まで上昇させ温度を固定する。結晶面の温度を 1 時間に 0.2°C の割合で 530°C まで降下させる。すると通常、1mm² 程度の単結晶が 2、3 個できる。

一般に昇華温度がパイレックス管の融点に近い場合石英管が用いられているが、パイレックス管でも結晶を成長させられることがわかった。

2.2 吸収スペクトル測定

雲母あるいはサファイア基板上に蒸着された薄膜について 10K (30K) ~ 300K の温度範囲で、タングステンランプを光源にして、分光器 (SPEX270M) で分光し CCD 検出器で透過測定をした。実験配置を図 2.1 に示す。分光器をスキャンすることなしに 450nm~1050nm の範囲のスペクトルが同時に測定できた。雲母基板の薄膜については同じ厚さの雲母基板を通した光源を参照光として吸収スペクトルを得た。また、サファイアの透過率は測定した波長域ではほぼ一定であるので、参照光として光源分布を用いて吸収スペクトルを求めた。OD=2.5 以上の情報は得られなかったが、薄膜の吸収端付近の構造が明らかになった。

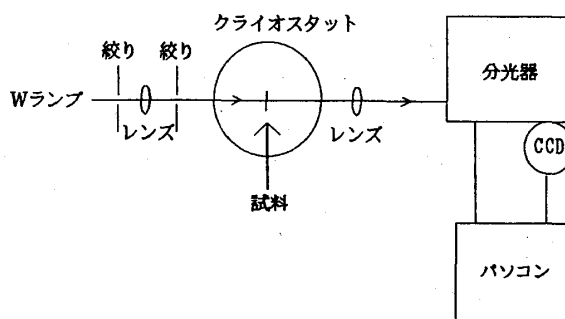


図 2.1 CCD 検出器を用いた透過測定配置図

2.3 発光スペクトル測定

発光は量子効率が小さく、また発光帯が 700~900nm にありちょうど光電子増倍管の感度が急激に低下する領域にある。本研究では、冷却 CCD 検出器を用いて感度よく測定した。分光器の低分散グレーティング (150gv/mm) (SPEX270M) で分光された発光を CCD 検出器で検出することにより、発光帯の全波長を同時に測定することができた。励起には 3 通りの方法を用いた。

2.3.1 Xe ランプを用いた弱励起

Xe ランプを分光して得た単色光で励起した。この場合、励起の波長を 2eV (620nm) から 5eV (250nm) の範囲で選択できるという長所がある。光源強度が弱く試料が小さいため、励起光はレンズで集光して試料に入射させた。発光はレンズで集光し分光器に入れ冷却 CCD 検出器で検出した。光源からの迷光を避けるため受光側には励起波長に応じて適宜シャープカットフィルターを挿入した。試料は冷凍機付きクライオスタット (クライオミニ) に取り付け、測定中は 10^{-7} Torr 代の真空中に保たれた。試料表面に酸素が吸着するのを防ぐため、試料の取り付けはヘリウム雰囲気中で行った。以上の条件下で、12K

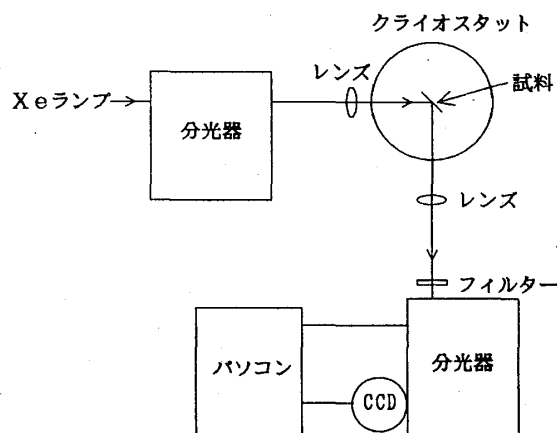


図 2.2 Xe ランプ励起下の発光測定配置図

で励起波長を変えて発光を測定した。また、励起波長を 514.5nm (2.41eV) に固定して、受光側に UV25 と R66 シャープカットフィルターを入れ、12K から 300K の温度範囲の各温度で発光を測定した。温度は ± 0.1 K の範囲で制御できた。実験配置を図 2.2 に示す。

2.3.2 Ar イオンレーザー、2.41eV (514.5nm)励起

Ar イオンレーザー (Coherent Innova 70) の 2.41eV (514.5nm) 光を用いて励起した。単結晶試料が 1~5mm 程度の大きさなので、レーザーのスポットサイズを小さくする必要がある。レンズを用いて集光すると光密度が 1 Wmm^{-2} 程度に高くなり、光重合を誘起して試料の状態を数分に変

えてしまうので、直径 1mm 程度のピンホールを通して 1 mWmm^{-2} 程度の強度にして試料に入射させた。光重合には照射の累積強度が関係するので、測定中は照射時間を最短にするよう心がけた。発光検出は 2.3.1 と同様に行った。試料はヘリウムフロー型のクライオスタット (Oxford CF1204D) に取り付け、4K~300K で測定を行った。この場合、試料はヘリウム雰囲気中に置かれることになる。ヘリウムの圧力が直接試料に印加されるので、測定中に試料が落ちないようにする工夫が必要であった。試料と同程度の厚さのアルミ板に試料の直径程度の穴をあけ、カーボン粘着シートを挟んでサンプル棒にねじで固定し、その穴に試料を入れて前後方向には粘着シートで固定し、上下方向には穴の壁で保持する (図 2.3)。

薄膜試料については以上のような 10K 以下での測定の他に、クライオミニに取り付け、Ar レーザー励起下で 30K~300K の温度域での発光測定を 2.2 で述べた吸収測定に引き続き行った。実験配置を図 2.4 に示す。

2.3.3 Ti:Sapphire レーザーによる共鳴励起

1.3 で述べたように、ある発光帯はバンドギャップ内に励起の閾値があることが報告されている。この発光帯をギャップ内で共鳴励起するために Ti:Sapphire レーザー (Spectra-Physics Tsumami) を用いた。この場合も直径 1mm 程度のピンホールを通して同程度の大きさの試料に入射させた。励起法以外は 2.3.2 で述べた測定条件と同じである。主に 735nm (1.69eV) で共鳴励起したので受光側において IR76 シャープカットフィルターを用い励起光をカットした。発光スペクトルは IR76 フィルターの透過率で補正した。

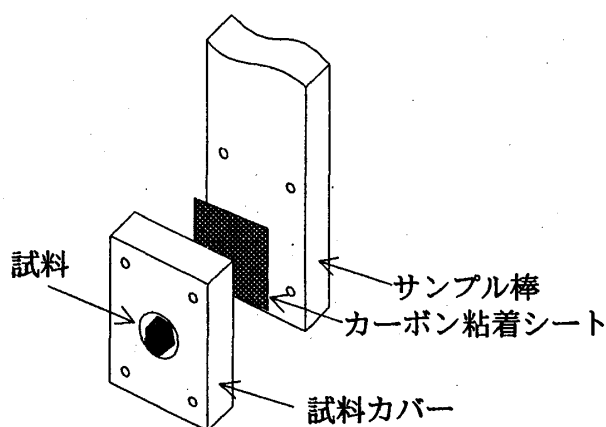


図 2.3 試料を固定する工夫

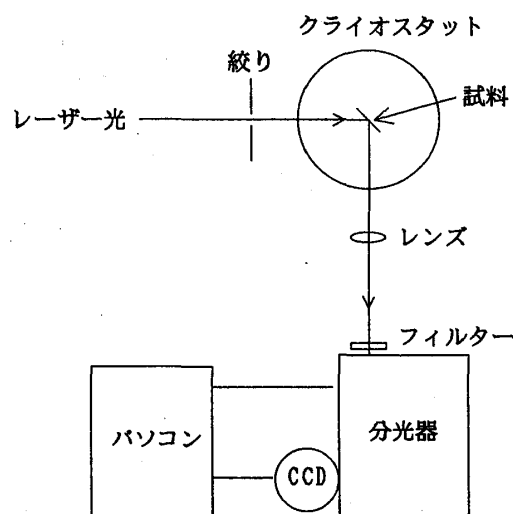


図 2.4 レーザー励起下の発光測定配置図

2.4 励起スペクトルの測定

Xe ランプを分光した単色光で励起して 12K で発光ピークの励起スペクトルを冷却 CCD 検出器を用いて測定した。この測定は 2.3.1 の測定と同じ条件下で行った。光源を 5eV から 2eV のエネルギー範囲でゆっくりとスキャンさせ、その間一定の割合で CCD 検出器のいくつかの指定したピクセルに入射した光の強度をコンピューターに取り込むことにより、いくつかの発光ピークに対する励起スペクトルを同時に測定した。光源の迷光と高次光を切るため受光側に UV25 と R66 シャ

ープカットフィルターを入れた。この試料は光照射によると思われる経時変化を示すので、いくつかのピークの励起スペクトルを同時に測定することは特に重要である。試料の冷却は冷凍機を用いたので、測定中試料は 10^{-7} Torr 代の真空中に保ち、温度は ± 0.1 K 以内に安定に制御できた。

2.5 反射スペクトル測定

分子科学研究所（岡崎）の UVSOR (BL1B) で放射光を用いて、単結晶の反射スペクトルを 10K で 2eV から 11eV のエネルギー範囲で、クライオスタット内に設置されている光電子増倍管 (PM) を用い測定した。試料は伝導型ヘリウムフロータイプのクライオスタットに設置し、 10^{-8} Torr 代の真空中に保たれた。試料は図 2.3 の方法で取り付けた。

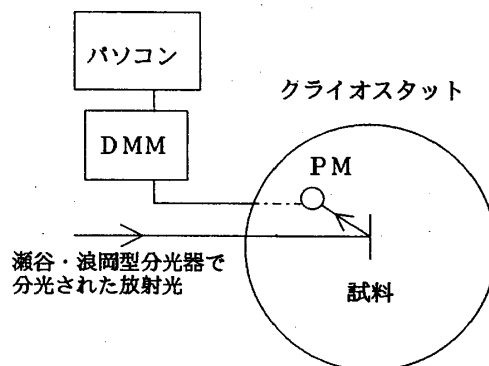


図 2.5 UVSOR での反射測定配置図

2.6 発光スペクトルの補正について

発光スペクトルはグレーティング分光器を通して検出器で測定する。グレーティング、検出器には波長に対する感度分布があるため、真の発光スペクトルは検出系の感度補正を施してはじめて得られる。本研究では検出器に 900nm 程度まで平坦な感度を保つ冷却 CCD 検出器を用いている。図 2.6 に本研究で測定した主な発光スペクトルの感度補正していないスペクトル (#1) と感度補正後のスペクトル (#2) を示す。このように生のデータでは 750nm 以上の長波長側での発光強度が小さく測定されていることになる。しかし、900nm 以上の長波長では CCD 検出器の感度が急に悪くなる領域である。一般に検出器の感度が悪い領域では標準光源を測定しても十分な S/N 比が得られず、正しい補正曲線を得ることが困難になる。一方、C₆₀に関連した論文では検出系の感度補正をしていない場合がほとんどで、それらの結果と比較するという観点では、むしろ感度補正していない方が都合がいいことがある。従って、本研究では感度補正をおこなわないスペクトルを提示する。

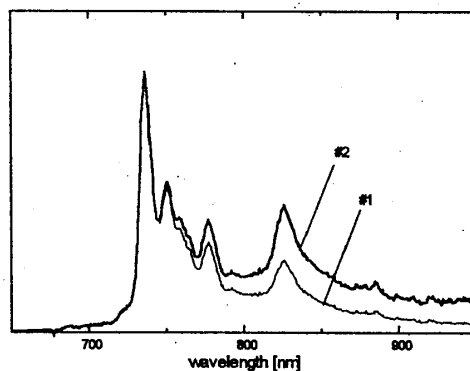


図 2.6 感度補正前(#1)、後(#2)のスペクトル

2.7 試料の整理

この系は試料依存性が強くある。以下の実験結果は用いた試料を明確にして述べることにする。ここでは測定した試料について整理しておく。

試料 I: 雲母基板上に蒸着された薄膜。この試料は 150°C の基板上に蒸着した厚さ 1 μ m の薄膜である。実験法 2.2、2.3.2 で述べた方法で吸収、発光スペクトルを測定した。

試料 II: 直径 10mm のサファイア基板上に蒸着された薄膜。この試料は 480 分かけて 150°C の基板上に蒸着した厚さ 1 μ m の薄膜である。実験法 2.2、2.3.2 で述べた方法で吸収、発光スペクトルを測定した。

試料 III: 直径 5mm 程度、厚さ 1mm 程度の単結晶。育成方法は基本的に 2.1 で述べた方法と同じである。この試料については空気に触れないように、ヘリウム雰囲気中で試料の取り付け

けを行った。実験法 2.3.1、2.3 で述べた方法で発光、励起スペクトルを測定した。

試料 IV：2.1 の方法で育成した試料で、直径 1mm、厚さ 0.5mm 程度の単結晶。実験法 2.3.2、2.3.3 で述べた方法で 4K～20K の温度範囲でバンド間励起発光、バンド内共鳴励起発光を測定した。またこの試料を 26 日間クライオスタット中に放置した後、バンド内励起発光の温度依存性を 4K～300K の温度範囲で測定した。

試料 V：2.1 の方法で育成した試料で、直径 1mm、厚さ 0.5mm 程度の単結晶だが、結晶面の光沢が鈍く試料 IV とは印象が異なる試料である。実験法 2.3.2 で述べた方法で 4K～300K の温度範囲でバンド間励起発光、2.3.3 で述べた方法で 4K～50K の温度範囲でバンド内共鳴励起発光を測定した。

試料 VI：育成させた直径 5mm 程度、厚さ 3mm 程度の単結晶。育成方法は基本的に 2.1 で述べた方法と同じである。実験法 2.3.2、2.5 で述べた方法で発光、反射スペクトルを測定した。

3. 実験結果

3.1 薄膜の発光、吸収スペクトル

試料 I：雲母基板上に蒸着された薄膜の吸収、発光スペクトル測定を実験法 2.2、2.3.2 に従っておこなった。図 3.1 に 10K から 300K の各温度での吸収端付近の吸収スペクトルと発光スペクトルを示す。吸収スペクトルは、300K でのなだらかな吸収構造が温度降下とともに連続的に鋭敏化し、10K では明瞭な振動構造が 1.85, 1.93, 2.01, 2.04, 2.11eV に現れる。この吸収スペクトルはすでに報告されている薄膜の吸収スペクトルとよく対応している^(11,12,14)。発光スペクトルは、報告されているスペクトルとよく一致して^(10,13-16)、10K で 1.69eV (735nm) と 1.52eV (816nm) にピークを持つブロードなスペクトルで、1.67eV (742nm), 1.66eV (747nm), 1.63eV (761nm) に肩構造をもつ。発光強度は、80K までは温度上昇と共に相似な形状で減少し、120K 以上では 1.69eV のピークが特に減少し、スペクトルの形状は大きく変化する。

試料 II：サファイア基板上に蒸着された薄膜についても吸収、発光スペクトル測定を同様に行った。図 3.2 に 30K から 300K の各温度での吸収端付近での吸収スペクトルと発光スペクトルを示す。吸収スペクトルは、試料 I と同様な温度変化を示し、30K ではより明瞭な振動構造が 1.84, 1.93, 2.01, 2.04, 2.11eV に現れる。発光スペクトルは、35K で 1.76, 1.66, 1.63, 1.52eV (706, 747, 763, 816nm) に明瞭なピークを持つブロードなスペクトルで、温度と共に形状を変えながら強度は減少する。この発光スペクトルは試料 I (図 3.1) と比べると、構造がより鮮明で、1.69eV ピークの相対強度が小さく、1.76eV にピークが存在する点や、温度変化の様子で異なっている。温度上昇において、90K までに 1.76eV のピークは消滅し、125K までに 1.67eV と 1.66eV のピークは鈍り、1.69eV の強度が増す。150K から 180K にかけて 1.64～1.7eV の強度が大幅に減少し、スペクトル全体のピークは 1.58eV にシフトした。300K まで一様に強度は減少した。ただし 1.78eV にみられる小さなピークは温度変化しないことからサファイア基板に起因する発光と思われる。

なお、試料 II の薄膜について 10K 以下でも発光スペクトルを測定した。90K で消光する 1.76eV のピークの強度が低温ほど強くなる変化を示したが、以下に述べる単結晶での場合と違って、新たな発光帯が現れることはなかった。

試料 I、II の吸収スペクトルにおいて、1.8eV 以下の低エネルギー側に温度と共に変化する吸収帯が観測された。長波長側までうねりがあることから、薄膜の干渉が透過強度に反映することによ

る見かけの吸収であると考えられる。しかし、薄膜において新たに生じる C₆₀ の吸収である可能性もあり、その起源はまだ明らかでない。

以上のように試料 I、試料 II を比べると、吸収スペクトルには構造の鋭敏さに違いがあるものの、構造が現れる位置はほとんど変わらない。しかし発光スペクトルには試料依存性が強く現れ、特に温度変化の様子に大きな違いがみられた。

図 3.3 にトルエン溶液の室温での吸収スペクトルと薄膜の吸収、発光スペクトルを示す。溶液の吸収スペクトルは、薄膜の吸収スペクトルと比べると、ほぼ 0.5eV だけ高エネルギー側にシフトしている。薄膜では OD=2.5 以上の吸収は測定できなかったが、2.2eV から 2.7eV にかけて溶液にはない吸収があることは明らかだ。1.2.1 で述べたように、薄膜における 2.2~2.7eV での吸収の増大は、電荷移動型励起子によると考えられている吸収に対応していて、系が凝縮系であることの現れと考えられる。

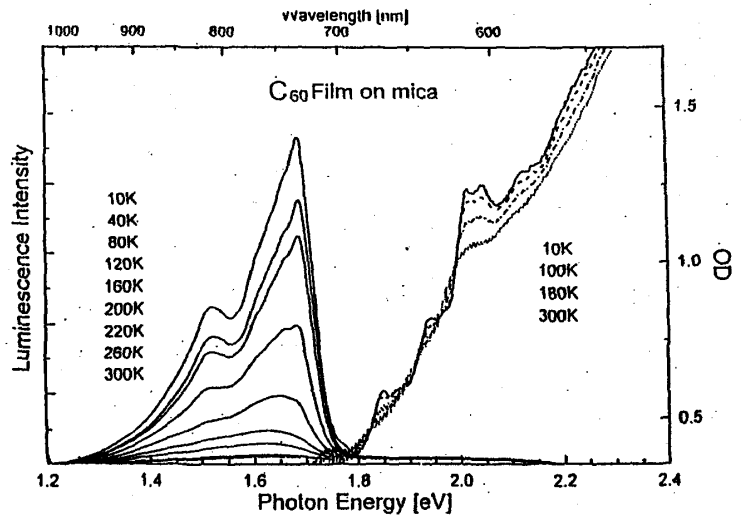


図 3.1 試料 I、雲母基板に蒸着した薄膜の吸収、発光スペクトル

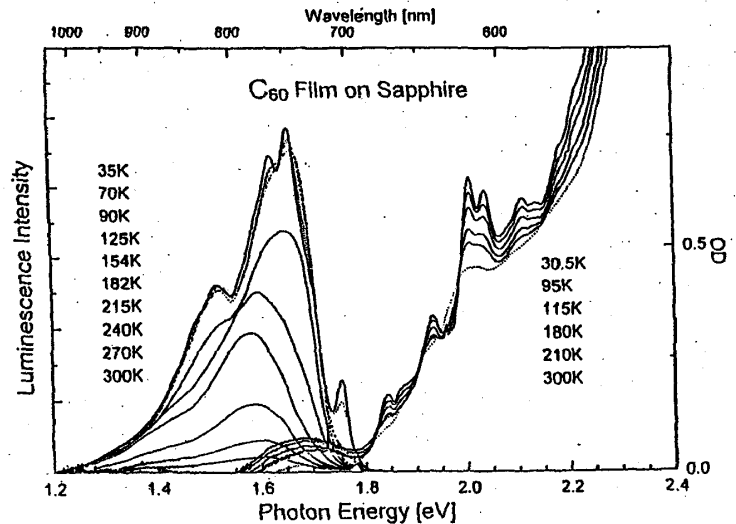


図 3.2 試料 II、サファイア基板に蒸着した薄膜の吸収、発光スペクトル

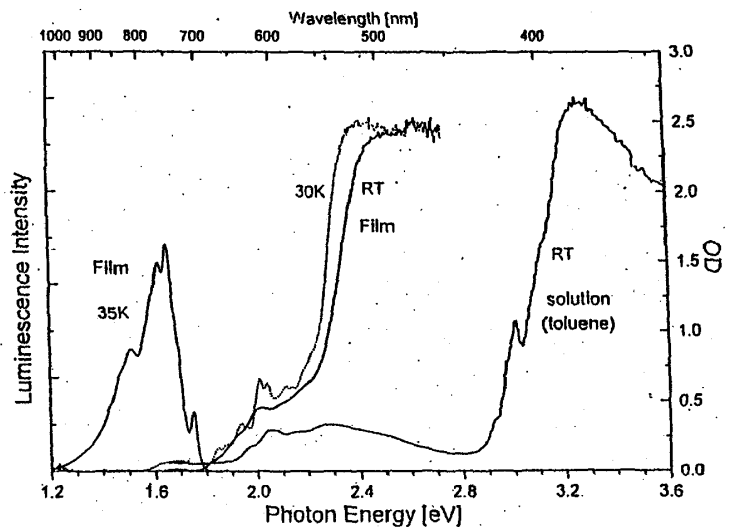


図 3.3 薄膜と溶液での吸収スペクトルの比較

3.2 結晶の光学スペクトル

単結晶についての基本的な光学スペクトルについて述べる。

3.2.1 反射スペクトル

試料 VI の C_{60} 単結晶について、実験法 2.5 に従い 10K で 2eV 以上のスペクトル域で反射測定をした (図 3.4)。この反射スペクトルはすでに報告されているスペクトル⁽²¹⁾とよく一致している。図 3.4 には 12K での発光の励起スペクトルも掲載した。反射スペクトルと発光励起スペクトルは 2 ~ 5eV では反相関の関係になっていることがわかる (3.2.3 参照)。

3.2.2 発光スペクトル

試料 III について、試料表面に対する酸素の効果を取り除くためヘリウム雰囲気中で取り扱い一度も空気に触れさせない状態でクライオスタットに取り付け、発光スペクトルを測定した。

図 3.5 に実験法 2.3.1 に従い Xe ランプを分光して得た単色光、514.5nm (2.41eV) で弱励起して得られた 12K から 300K での発光スペクトルの温度変化を示す。ただし * は光源からの迷光である。太線が 12K でのスペクトルであり、736, 750, 777, 823nm (1.68, 1.65, 1.60, 1.51eV) にピークを持つ。このスペクトルは試料 I、薄膜の 10K での発光スペクトルの振動構造を鋭くした形状で、W. Guss らが報告している「バルクからの発光」(図 3.6 #1) や、D. J. van den Heuvel らが報告している図 3.7 (b) のスペクトルと非常によく一致する。これを TypeA と呼ぶことにする。図 3.7 では、D. J. van den Heuvel らのデータに試料 II について測定した吸収スペクトルを重ねて示した。図 3.5 に示すように、スペクトル形状は温度と共に変化し、90K までは構造が鈍化しつつ温度上昇と共に増大し、90K 以上では強度が減少し、210K では鋭い構造は消失する。また、特に 260K の前後で 730~770nm (1.6~1.7eV) の相対強度が大きく減少するのは注目に値する。

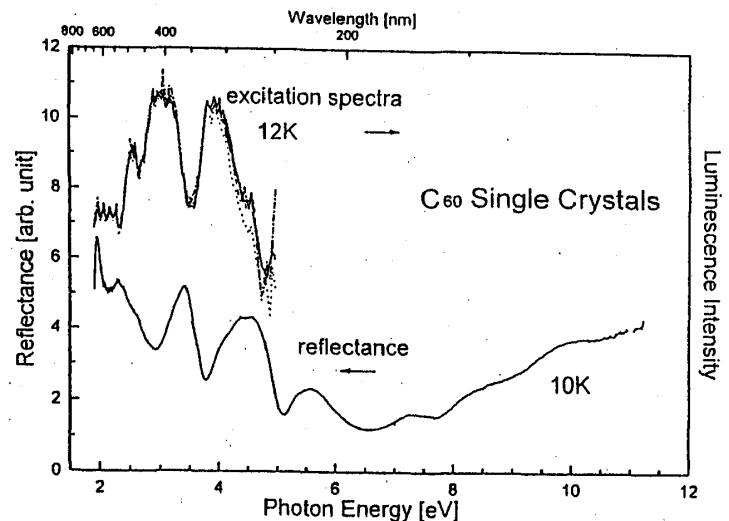


図 3.4 単結晶での反射、励起スペクトル

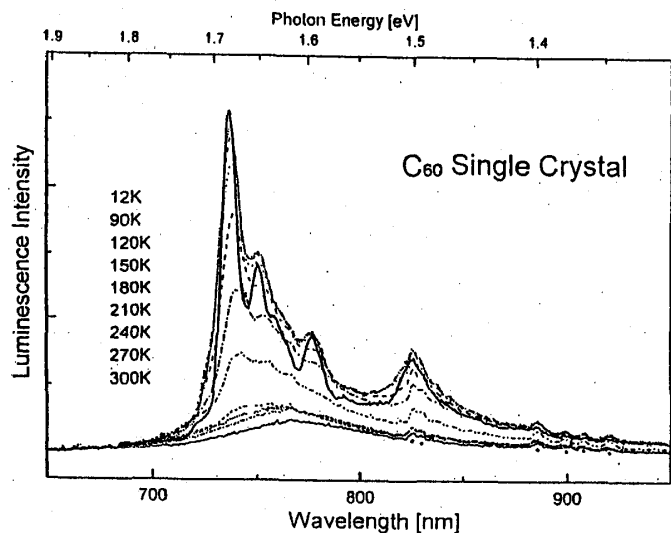


図 3.5 単結晶、試料 III の 12K~300K での発光スペクトル。***で示したのは光源からの迷光。12K での発光を TypeA と呼ぶ。

各ピークの温度変化曲線を図 3.8 に示す。比較のため発光の積分強度の温度変化曲線を共に示す。(e)、825.5nm ピークはほぼ積分強度と同じように温度変化する。(a) : 736.4nm (1.68eV)、(b) : 750.5nm (1.65eV) ピークは積分強度より早く消光し、特に(a) : 736.4nm (1.68eV) ピークについて、アレニウス型の熱消光を仮定し Appendix A.1 に述べた方法のフィッティングにより、図 3.9 に示すように活性化エネルギーは 90meV と見積もられた。(c) : 767nm (1.62eV) ピークと、(d) : 791.6nm (1.57eV) 谷は 150K 程度から緩やかに消光し、特に 240K 以上の範囲でゆっくりと消光する成分が残る。

この試料 III についての測定を通じて、温度昇降の履歴、あるいは照射効果により 12K での発光スペクトルが変化した。図 3.10 (a) - (c) はすべて Xe ランプを分光した 2.41eV (514.5nm) 光で励起した 12K での発光スペクトルであるが、(a) ははじめて室温から 12K に冷却した時のスペクトルで、(b) は (a) の測定後一度室温まで温度を上昇させた後に再び 12K まで冷却したときのスペクトルである。(c) は (b) の測定後、発光スペクトルの温度依存性を室温まで測定し、また温度を下げながら発光スペクトルの温度依存性を測定した後の 12K でのスペクトルである。735nm (1.69eV) のピーク強度が著しく経時変化していることがわかる。さらに、(b) から (c) への過程でスペクトル全体がより切れのよい構造に変化している。

図 3.10 (a) のスペクトルを測定したとき、実験法 2.3.1 に従い Xe ランプを分光して 2eV~5eV の間で励起エネルギーを変えて、12K での発光スペクトルを測定した(図 3.11 (a))。いずれも 735, 750, 777, 823nm (1.69, 1.65, 1.60, 1.51eV) にピークを持ち、大まかな形状は変わらない。これらを 750nm (1.65eV) のピークで規格化すると、736nm (1.68eV) のピークの強度が励起エネルギーによって変化していることがわかる(図 3.11 (b))。励起エネルギーを大きくすると 736nm (1.68eV) の強度は減少する傾向があった。

3.2.3 励起スペクトル

3.2.2 での発光スペクトル測定に連続して、図 3.10 (b) を測定したときの 12K での励起スペクトルを実験法 2.4 に従って測定した。735, 750, 777, 823nm (1.69, 1.65, 1.60, 1.51eV) の各ピークの励起スペクトルはほぼ等しい。規格化したスペクトルを 3.2.1 で述べた反射スペクトルと共に図 3.4 に示す。測定した範囲では励起スペクトルと反射スペクトルは反相関の関係になっている。

図 3.11 に示したように、図 3.10 (a) のスペクトルにおいては 1.69eV ピークの励起エネルギー依存性は他のピークと異なっていた。しかし、一度室温まで温度を上げた後に測定した 12K でのスペクトル図 3.10 (b) においては、他のピークの励起スペクトルとほぼ一致していた。このように 1.69eV のピークはその励起スペクトルも経時変化する。

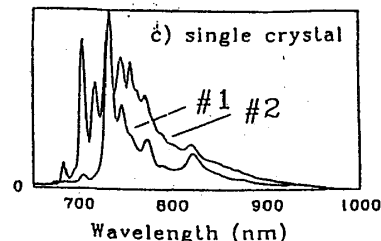


図 3.6 W. Guss らが報告している単結晶における 10K での発光スペクトル (28)。#1、#2 は異なるサイトからの発光スペクトル。

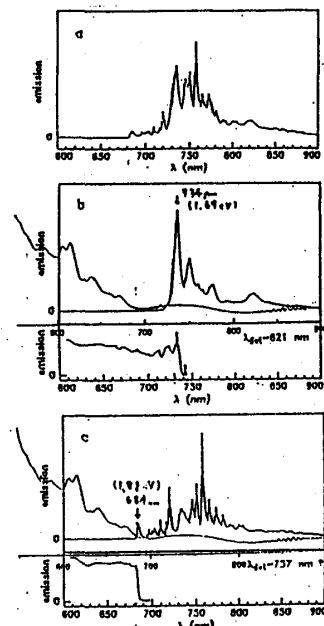


図 3.7 D. J. van den Heuvel らが報告している単結晶における 1.2K での発光スペクトル (3)。a, b, c は異なる試料の発光スペクトル。

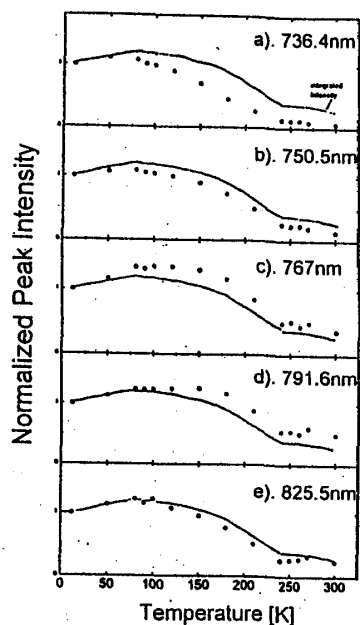


図 3.8 試料 III の発光ピーク強度の温度変化。比較のため全発光強度曲線を共に示す。

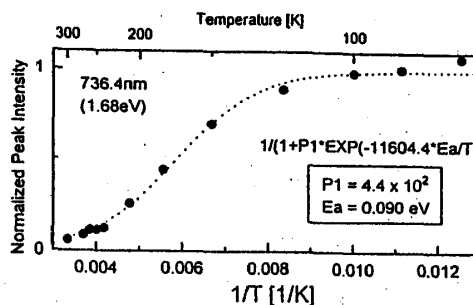


図 3.9 図 3.8 (a):736.4nm ピーク強度の熱消光フィッティング。

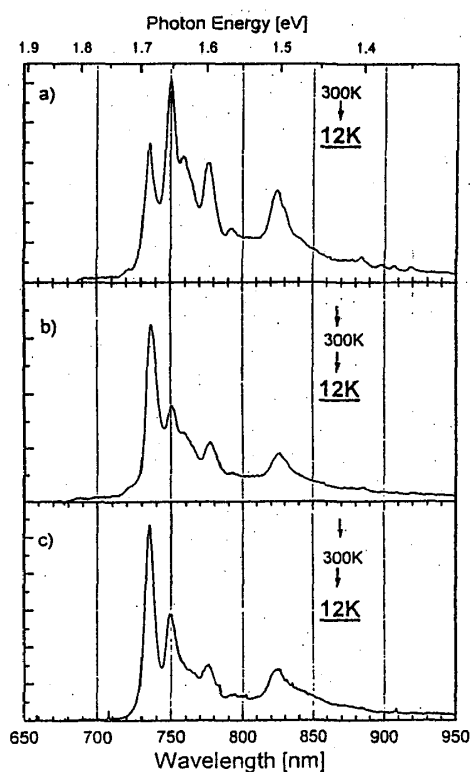


図 3.10 試料 III の 12K での発光スペクトルの経時変化。

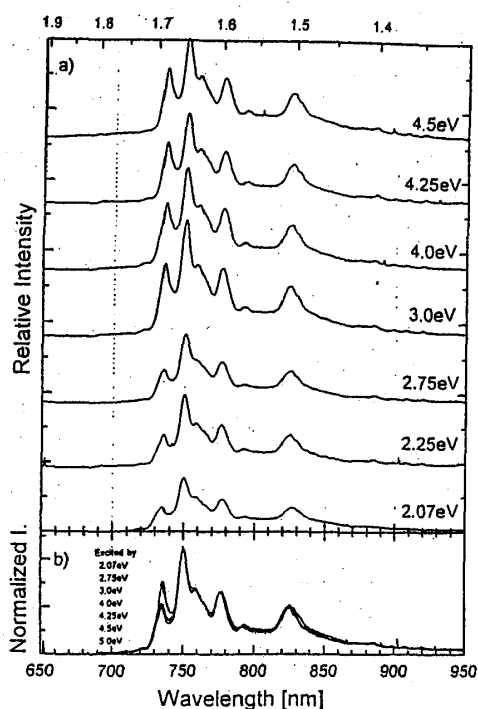


図 3.11 試料 III における発光スペクトルの励起エネルギーによる変化。

3.3 20K 以下での発光スペクトルとギャップ内共鳴励起発光

3.2.2 で述べた 12K での発光スペクトル (TypeA 図 3.5) は薄膜の発光スペクトルとの連続性からも単結晶の固有な発光と考えられてきた⁽²⁸⁾。しかし、1.3 で述べたように試料に依存して 10K 以下での低温では新たな発光帯が現れることが D. J. van den Heuvel らによって指摘されている⁽²⁶⁾。ここでは試料 IV で得られた 20K 以下での発光スペクトルについて報告する。

3.3.1 バンド間励起発光スペクトル

試料 IV において、実験法 2.3.2 に従い、Ar レーザー光、514.5nm (2.41eV) で励起したときの 4.5K~20K の温度範囲での発光スペクトルを図 3.12 (a) に示す。試料 III の 12K での発光スペクトル (TypeA 図 3.5) とは大きく異なり、試料 IV の 4.5K でのスペクトルには 686nm (1.81eV) から始まる一連の鋭いピークが観測される。TypeA のスペクトルには現れないピークを黒く明示した。これらのピーク群を TypeB と呼ぶことにする。この新しく現れたピークのエネルギーは D. J. van den Heuvel らが報告しているスペクトル (図 3.7 (c)) とよく一致している。図 3.12 (a) で各温度でのスペクトルから 4.5K のスペクトルを引いた差スペクトル (b) より、温度上昇において TypeB のピーク、686, 702, 704, 711, 721, 752, 759, 767, 783, 802, 826, 845nm (1.81, 1.77, 1.76, 1.74, 1.72, 1.65, 1.63, 1.62, 1.58, 1.55, 1.50, 1.47eV)、は減少し、他のピーク、735, 748, 775, 791, 821nm (1.69, 1.66, 1.60, 1.57, 1.51eV)、は増加することがわかる。20K でのスペクトルは 12K での TypeA 発光 (図 3.5) に 700~900nm にわたるブロードな発光帯を加えた形状で、ピークのエネルギーは両者でよく一致している。つまり、温度上昇の過程において TypeB に属するピークが減少する一方で、TypeA に属するピークは増加している。4K において TypeA と TypeB が混在しているこのような試料を TypeA+B と分類することにする。

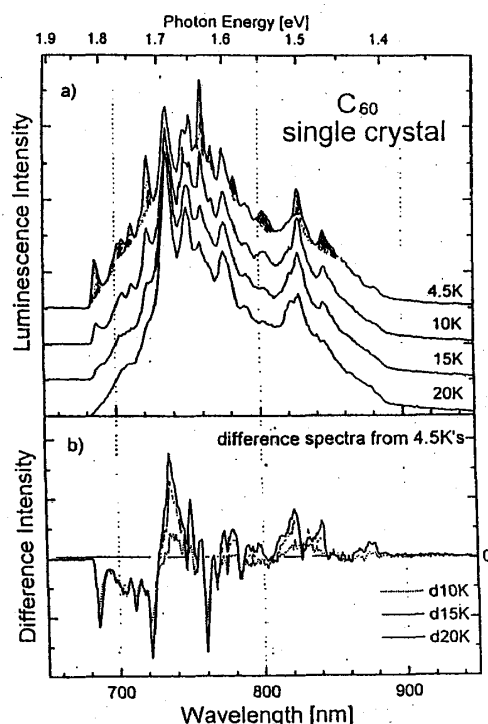


図 3.12 単結晶、試料 IV の 4.5K~20K での発光スペクトル(a)と 4.5K での発光との差スペクトル(b)。4.5K での発光スペクトルを TypeA+B とする。

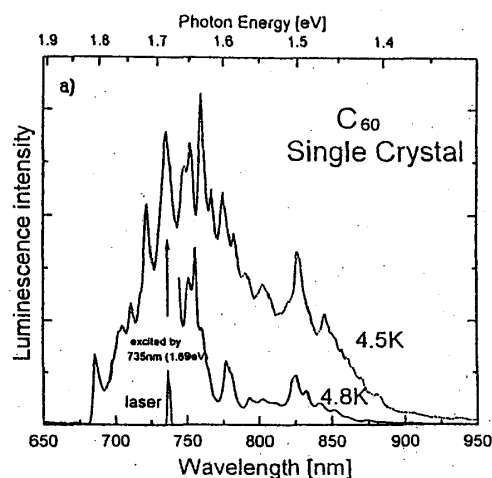


図 3.13 (a) 試料 IV における 4.8K でのギャップ内共鳴励起発光スペクトル。比較のため 4.5K でのバンド間励起発光スペクトルを共に示す。

3.3.2 バンド内共鳴励起発光スペクトル

TypeA+B の試料 IV においてバンドギャップ内にある 735nm (1.69eV) ピークを Ti:Sapphire レーザーを用いて共鳴励起した。4.8K での発光スペクトルを図 3.13 (a)に示す。比較のため 514.5nm (2.41eV)光でバンド間励起した 4.5K での発光スペクトルを共に示す。735nm (1.69eV) ピークを共鳴励起すると、4.5K での発光スペクトルの一部のピークだけが発光スペクトルに現れる。これらのピークの波長は TypeA に分類したピークとよく一致している。TypeA の発光スペクトル (図 3.5) と比べて幅が狭く、細かい構造を伴っているが、1.69eV (735nm)光励起で TypeA 発光が共鳴励起されていると見なしてよい。線幅が狭いのは選択励起によって発光スペクトルの不均一幅が減少しているためと考えられる。つまり、TypeA 発光の励起の閾値は 1.69eV 付近である。またこのとき、4.5K での発光スペクトルの 750~900nm にあるブロードな発光帯は共鳴励起されていない。以上より、4K でのバンド間励起発光スペクトルは TypeA と TypeB の他に、750~900nm にあるブロードな発光帯の重ね合わせになっていると考えられる。

この共鳴励起発光の温度変化を 5K~300K の温度範囲で後日測定した (図 3.13 (b))。300K ではほとんど発光が見られなかったので 300K でのスペクトルを迷光によるベースラインとみなし各温度のスペクトルから引いてある。発光は 20K までに特に 750nm のピーク強度が増え、それ以降温度上昇と共に強度は徐々に減少していく。共鳴励起された TypeA の発光は 260K までにほとんど消光している。ただし、200K よりも 220K での発光強度が強いように思えるが、これは測定上の不備である可能性もあり、今後より正確な測定をする必要がある。

また、共鳴励起された TypeA のピークは図 3.13 (c) に示すように、励起波長を共鳴領域で変化させるとそれに伴ってピークの波長も一定の割合でシフトし、Raman 線的な振る舞いを示した。これは発光中心の環境場の不均一性により共鳴エネルギーが揺らいでいるためと考えられる。

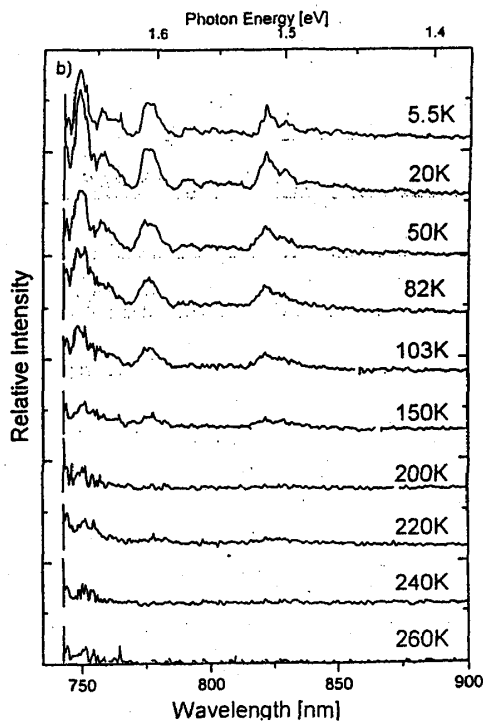


図 3.13 (b) ギャップ内共鳴励起発光スペクトルの温度変化。300K での発光をベースラインと見なし差し引いてある。

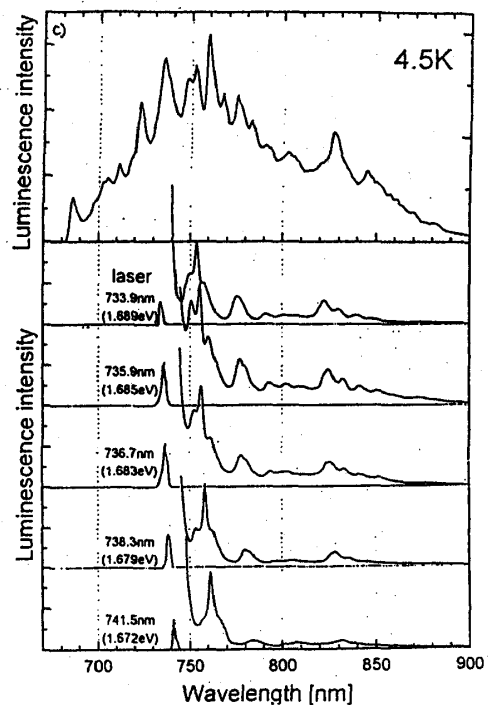


図 3.13 (c) 励起波長を共鳴領域で変えたときの発光スペクトルの変化。

3.4 試料 VI の発光スペクトルの温度変化

3.2、3.3、3.4 で述べたように単結晶の発光スペクトルは強く試料に依存する。発光スペクトルの各ピークの温度依存性の傾向を知るために、反射測定に用いた試料 VI での発光スペクトルの温度依存性について述べる。

実験法 2.3.2 に従い、試料 VI について Ar レーザー、2.41eV (514.5nm) 光励起下で 12K~300K の温度範囲で発光スペクトルを測定した。図 3.14 (a) に 12K~83K での発光スペクトル、図 3.14 (b) に 120K~300K での発光スペクトルを示す。(a)、(b) を比べると温度変化の様子が全く違うことがわかる。12K での発光スペクトルは 688, 703, 721, 730, 747, 758, 772, 817nm (1.80, 1.76, 1.72, 1.70, 1.66, 1.64, 1.61, 1.52eV) にピークを持つ。図 3.15 (a) - (e) に 688, 703, 730, 747, 818nm (1.80, 1.76, 1.70, 1.66, 1.52eV) の各ピーク強度の温度変化を示す。比較のため発光スペクトルの積分強度の温度変化曲線を併せて載せた。(a) : 688nm (1.80eV) ピークは 20K までに急激に減少し 80K では全く強度を失う。このピークは TypeB に属するピークである。(b) : 703nm (1.76eV) ピークは 90K までに強度が減少し、170K では全く強度を失う。一方、(e) : 798nm (1.55eV) の谷は 150K までは積分強度と同じ温度変化をするが、150K 以上では減少の様子が緩やかになる。TypeA に属するものと分類される(c) : 730nm (1.70eV)、(d) : 747nm (1.66eV)、(f) : 818nm (1.52eV) の各ピークは、低温では強度が増加する傾向にあり、150K 程度で消光し始める。この 3 つのピークについてはアレニウス型の熱消光を仮定したフィッティングをおこなうとよくフィットでき、熱消光の活性化エネルギーは 140meV 程度と見積もられた (図 3.16) 。試料 III における 736nm ピークに対して見積もられた熱消光の活性化エネルギー 90meV よりかなり大きな値である。(c)、(d)、(f) の順で減少の仕方が緩やかになっていくことを反映して、P1 パラメーターは順次小さくなった。

この試料 VI の発光スペクトルの温度変化から、温度変化の様子が異なる発光帯は TypeA、TypeB の他にも、90K で消光するピーク 1.76eV と 1.55eV 付近にある 200K 以上でなお消光しない成分の少なくとも 2 成分あることがわかる。1.76eV にある 90K で消光するピークは、3.1 で述べたように試料 II の薄膜においても存在しており、薄膜^(16,17)や結晶⁽²⁸⁾においてすでに報告されている。

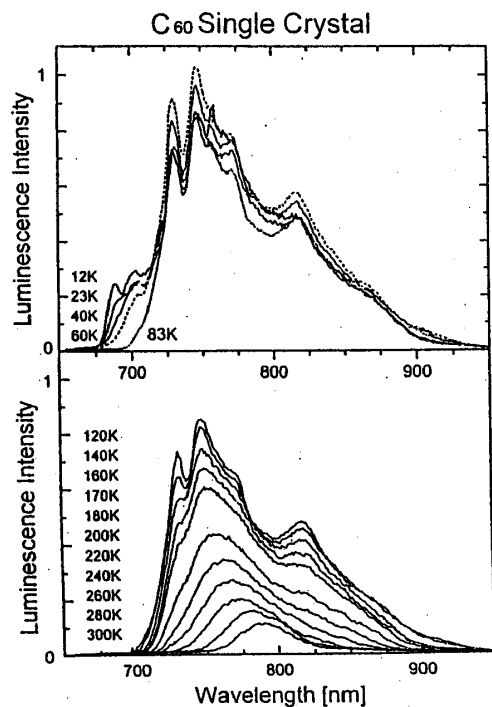


図 3.14 単結晶、試料 VI の 12K~300K での発光スペクトル(a)、(b)

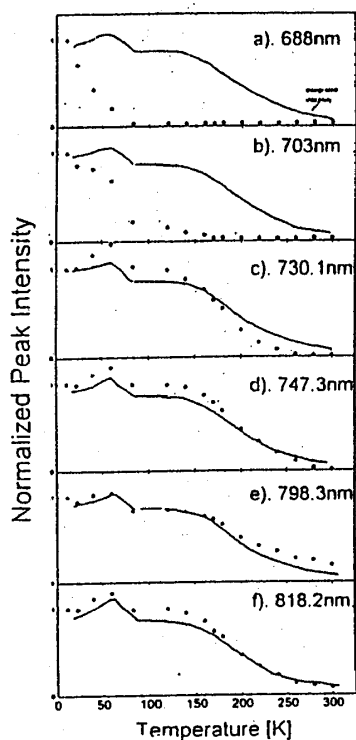


図 3.15 試料 VI の発光ピーク強度の温度変化。比較のため全発光積分強度曲線を共に示す。

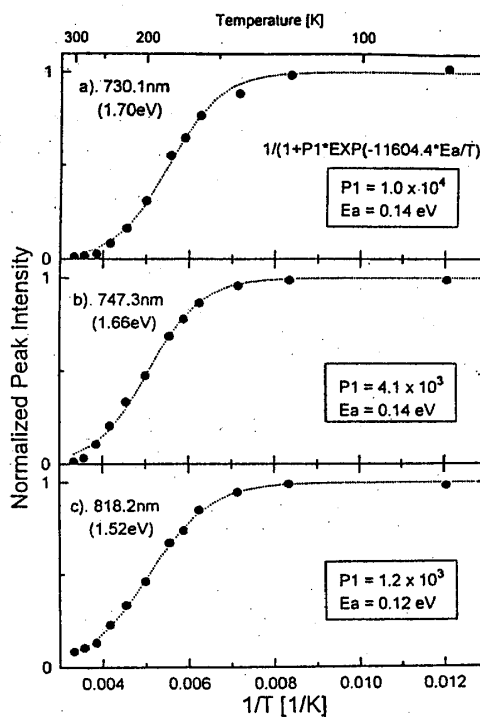


図 3.16 図 3.15 (c)、(d)、(f)各ピーク強度の熱消光フィッティング。

4. 考察

4.1 バンドギャップエネルギー

1.2.1でも述べたように、バンドギャップエネルギーについてはすべての実験結果から合意されている値が得られているわけではない。薄膜において 20K での吸収端近傍の光吸収スペクトルと発光スペクトルの比較から、吸収が立ち上がる 1.798eV (14500cm⁻¹)⁽¹⁴⁾と求められている一方で、光電子分光から 2.3eV⁽¹⁸⁾と提唱されておりその値には開きがある。単結晶においては偏光解析（エリプソメトリー）から吸収の立ち上がりである 1.72eV⁽²⁵⁾あるいは 2.3eV⁽²⁴⁾と求められている。また、1.3で述べたように、単結晶における光音響スペクトル（PAS）から光学的エネルギーギャップは 1.80eV 以上であることが示唆されている⁽³⁵⁾。

単結晶の光学過程を理解するために、結晶のバンドギャップエネルギーの値を知ることは重要である。しかし C₆₀単結晶においては透過測定は困難である。そこで本研究では、薄膜の光吸収スペクトルから吸収端エネルギーを見積もることとする。試料 I、II の薄膜は基板温度を 150°C に保ち 1μm の厚さで蒸着しているため、比較的結晶性は良好であると思われる。

3.1で述べたように、図 3.2 で 1.55eV から 1.8eV にかけて温度変化する吸収については起源がはっきりしない。長波長側にもうねりがあるので、薄膜の干渉による透過強度の変化に由来する見かけの吸収と考えられる。しかし、薄膜になったことによる本来の吸収である可能性もあり、より詳しい検討が必要である。上で述べた文献値、あるいは 1.81eV で立ち上がる発光帯があることを考慮すると、吸収端は 1.80eV 付近にあることが予想される。起源がはっきりしない部分を除いて考えると、吸収の立ち上がりは 1.79eV、吸収の第一ピークは 1.84eV にある。どちらをバンドギャップエネルギーと見なすべきかは意見の分かれるところであろうが、本研究では吸収の第一ピーク、1.84eV をバンドギャップエネルギーとみなすことにする。

4.2 発光スペクトルの解釈

4.2.1 TypeA 発光

W. Guss らは我々が測定した TypeA 発光とよく一致するスペクトルを報告している⁽²⁸⁾（図 3.6 #1）。彼らは同時に #2 のような違うサイトからの発光スペクトルも観測している。この発光スペクトルは、アントラセン結晶の発光特性からの類推により、バルクからの発光と、複数の何らかの trap (X-trap) からの発光との重ね合わせで説明されている。すなわち、I_h 対称な 1 分子モデルにおいて、励起状態は T_{1g} のみとし⁽⁵⁰⁾、各 trap からの発光は HOMO-LUMO 遷移が禁制なため、Herzberg-Teller 遷移で許される分子内振動モード t_{1u}、h_u だけエネルギーが低下した幾つかの “false origin” が発光の始状態であると提唱されている。つまり本来のゼロフォノン線はより高エネルギー側にあり、バルクのゼロフォノン線は 1.871eV にあることになる。図 4.1 (a) に我々が測定した試料 III についての 12K での発光スペクトルと、W. Guss らが測定したピークの位置を彼らの解釈に基づいて 5 層の線で表した。各層右端の破線は各 X-trap のゼロフォノン線であり、これらの位置では発光は観測されない。同じ層にある実線は発光のピークを表すと同時に、“false origins”を示している。従って、彼らの解釈によると、TypeA 発光はバルクからの発光と X₄、X₅-trap からの発光の重ね合わせになっていることになる。

しかし、3.3.2で述べたように TypeA の発光は 1.69eV の共鳴励起によって現れ、かつ共鳴範囲内で励起波長を変えたときに TypeA に属するピークがすべて同じようにシフトする。また、Fluorescence - Microwave - Double - Resonance (FMDR) 測定において、マイクロ波で三重項を変調したときに共鳴するのは TypeA の蛍光であることが報告されている⁽²⁶⁾。このような実験結果から TypeA に属するピークは同じ起源の発光でなければならない。従って、今回の研究結果を踏まえると彼らの解釈は受け入れられない。

4.2.2 TypeB 発光

一方、3.3において述べたように、我々は TypeA+B の発光スペクトルを観測し、その温度変化から TypeB に属するピークを同定した。D. J. van den Heuvel らは TypeB のみの発光スペクトルを観測している (図 3.7 (c))。彼らは、このスペクトルは溶液での発光スペクトルの形状とよく一致しているので、分子の性質が直接反映している発光とみなし、基本的には I_h 対称性の分子で Herzberg-Teller 活性の分子内振動モードが結合した発光であると解釈している。1.81eV (683.6nm) ピークを禁制が緩く解けた HOMO-LUMO 遷移、つまりゼロフォノン線として、各ピークを同定し、励起状態は主に T_{1g} 、 G_g からなると主張している⁽³²⁾。図 4.1 (b) に我々が測定した 4.5K での試料 IV についての発光スペクトルと、彼らのスペクトルの主なピークの位置を棒で示す。この棒を二段に分けて示したのはわかりやすさのためだけからである。下段に示した $h_u(3)$ 、 $t_{1u}(4)$ 、 $h_u(7)$ の振動モードと結合した発光と同定されているピークと我々の図 3.12 で黒く明示した TypeB のピークの一部はよく一致している。さらに詳しく見ると上段に示した彼らのピークも、我々の TypeB 発光に認められる。

彼らの解釈は、TypeB はフレンケル励起子による発光であるという我々の理解 (参照 4.3) と矛盾せず、支持できるものと考えている。

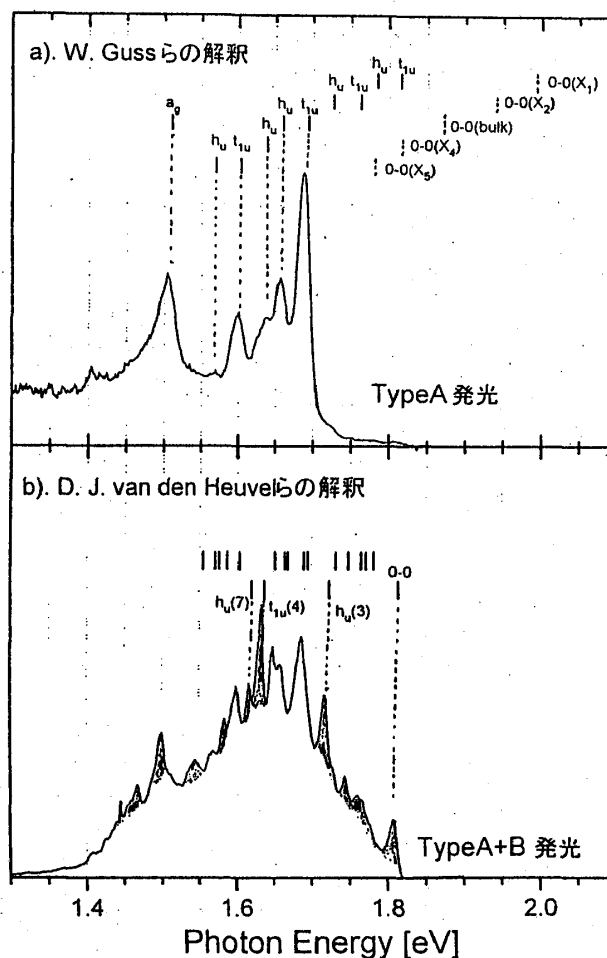


図 4.1 発光スペクトルの同定の比較

4.3 発光始状態の考察 I

735nm (1.69eV) から始まる TypeA 発光の励起の閾値はバンドギャップ内 1.69eV にあり、686nm (1.81eV) から始まる TypeB 発光の立ち上がりは吸収の立ち上がりとはほぼ一致している。このことから、TypeA の発光始状態はバンドギャップ内の深い trap であり、TypeB の発光始状態は分子性を反映したフレンケル励起子バンド、ないしは 1 分子に局在した浅い電子状態と考えられる。これは D. J. van den Heuvel らの解釈⁽²⁶⁾と基本的に同じで、彼らはさらに Electron - Spin - Echo⁽³⁷⁾、光検出磁気共鳴 (ODMR)、FMDR⁽²⁶⁾の実験結果と合わせて、TypeA は 2 分子に広がった電子の深い trap が発光中心であると解釈している。この 2 分子のモデルとして彼らは、6 員環の間の二重結合が 5 員環と向き合った結合していないペア、または二重結合が 6 員環と向き合ったペアを提唱している。何れにせよ、この 2 分子型の trap 中心は、励起後の緩和によって生じるのではなく、90K 以下の温度で基底状態で存在しているものである。

深い trap に関する彼らの解釈を採用すると、本研究で測定した TypeA 発光の温度変化を結晶内の分子の回転と関連させて理解することができる。3.2.2、3.4 で述べたように、TypeA 発光の温度変化の特徴として、90K 以下では温度上昇とともに構造が鈍化し、TypeB 発光が現れない試料では強度変化はほとんどないが、TypeB 発光が現れる試料では強度が増大する。90K~260K の温度範囲では各ピークの強度が減少して明瞭な構造がなくなり、その消光に伴ってブロードな発光帯が温度上昇と共にレッドシフトしつつ強度は減少する。260K 以上では ~ 760nm にピークをもつブロードな発光帯が残る。1.1 で述べたように、90K 以下では分子の回転は凍結しており、90K~260K では分子は[111]軸方向に回転し、260K 以上では個々の分子は自由回転することがわかっている。つまり、90K 以下では 2 分子のペアが上で述べたような配位で存在し明瞭な構造をもつ TypeA 発光が観測されるのに対し、90K 以上ではペアの各分子が異なる[111]軸方向に回転し始めて配位が乱れ、van der Waals 力で引き合っている最適なペアが解消されるため、TypeA 発光は消光し始めると考えられる。260K 以上では A.2 で述べるように、個々の分子が自由回転しており、隣接 2 分子の二重結合同士が平行に向き合う確率が増えて光重合が起こりやすくなるため、多くのダイマーやオリゴマーが誘起される。このことを考慮すると、260K 以上で存在するブロードな発光帯はダイマーまたはオリゴマーを発光中心とする発光ではないかと考えられる。光重合で一度生成したダイマーは 200°C にアニールしない限り消滅しないので、低温での発光スペクトルにもこのブロードな発光帯が重なっていると思われる。つまり、単結晶の低温での発光スペクトルは、TypeA と TypeB の発光帯に加えてブロードな発光帯が相対強度を変えて重なり合っているものと見なせる。3.3 で述べた、4K から 20K までの温度変化で TypeA、TypeB の温度変化が相補的であるのは、10K ~ 20K の温度範囲で TypeA の発光中心と TypeB の発光中心の間で占有数の移動が起こっているものと考えることができる。以上の発光始状態についての解釈を発光強度の温度変化に対応づけたモデルを図 4.2 に示す。

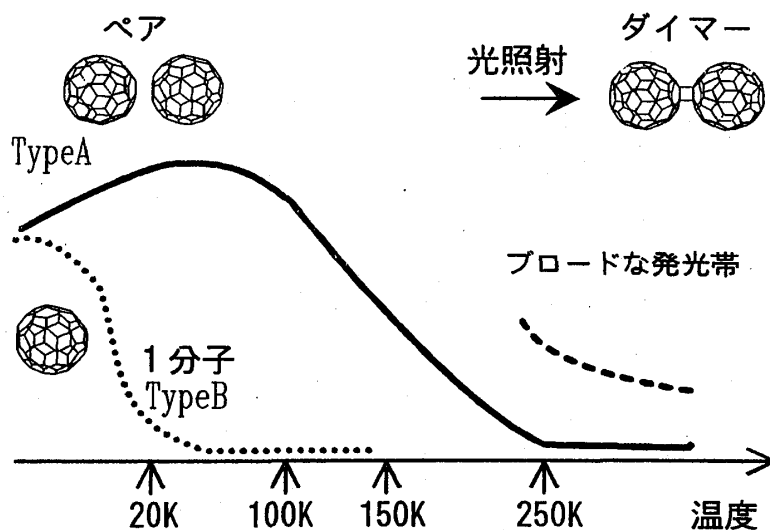


図 4.2 発光温度変化の模式図

このように理解すると、発光スペクトルに強い試料依存性、サイト依存性があることやスペクトルが温度履歴や光照射履歴によって経時変化することが説明できる。発光スペクトルの試料依存性は、単結晶において TypeA と TypeB の発光中心の占有数が一様でないためと考えられる。また、A.5 で述べるように、光照射や温度昇降により、TypeB の強度が著しく減ってほとんど TypeA の性質だけが現れるようになり、一方ブロードな発光帯の強度が増加する傾向がある。単結晶生成後、全く光を当てないことは不可能なので、測定に至るまでに光重合が進行していることも考えられる。測定中、温度昇降を伴う照射により光重合が誘起され、エネルギー的に安定なダイマーが形成されることにより、低温でもダイマー発光が観測されるようになり、発光スペクトルの経時変化が起こっていると考えられる。このような変化が結晶の部位ごとに異なっているので、発光スペクトルにはサイト依存性が現れるのであろう。

また、薄膜の発光スペクトルは TypeA をブロードにした形状をしている。薄膜では表面効果により分子が孤立しているよりもダイマーやオリゴマーを形成している方が安定であり、TypeA 発光が膜の不均一性によってブロードニングを起こしていると考えられる。

260K 以上でのブロードな発光帯と 260K 以上で光伝導に異常をもたらすバンドギャップ内準位とはエネルギーがほぼ一致している ($\sim 1.65\text{eV}$)。相転移点付近で、薄膜、単結晶の発光強度変化に異常が生じている^(38,39)こととも関連して、両者の関係は今後詳しく調べるべき問題である。

以上で述べた解釈とは異なり、市田らは、1 分子 (TypeB) からダイマー (TypeA) への緩和が起こって発光していると考えている⁽³⁶⁾。これは、アルカリハライドにおける Self - Trapped - Exciton (STE) 発光と同じ緩和過程である。しかし彼らの解釈では、TypeA の励起閾値がバンドギャップ内にあり、TypeA 発光が共鳴励起されること、また発光スペクトルに強い試料依存性、サイト依存性があることを説明できない。

以上の考察により発光スペクトルについて大筋の理解はなされ则认为しているが、TypeA 発光については不可解なこともある。図 3.10、3.11 で示したように、TypeA のスペクトルで 735nm (1.69eV) ピークの振る舞いが励起エネルギー依存性や経時変化において、他の 3 つのピークとは異なっている。従って、 1.69eV (735nm) ピークは TypeA の中では異質のものと思われるが、一度 10K まで温度を下げた後室温に戻した履歴の下では (図 3.10 (b))、2eV から 5eV の範囲での励起スペクトルはピークによらない構造を示し (図 3.4)、TypeA のピークはすべて同じ起源のピ

ークであるかのようにふるまう。この 1.69eV ピークの経時変化についてはさらに詳しく調べる必要がある。

4.4 発光始状態の考察 II

4.3 において発光スペクトルを構成している TypeA、TypeB 発光、ブロードな発光帯について考察した。しかしこの他に、以下で述べるように少なくとも 2 つの始状態の異なる発光が試料によっては観測された。

4.4.1 TypeC 発光

3.1、3.4 で述べたように薄膜：試料 II、単結晶：試 VI において 90K で消光するピークが 1.76eV に現れる。90K で消光するピークについてはすでに薄膜において 1.785eV, 1.82eV⁽¹⁶⁾あるいは 1.77eV⁽¹⁷⁾に現れることが報告されている。1.77eV のピークは C₇₀ の混在で強められ、C₆₀ の純度を上げると現れなくなることが報告されていて^(16,17)、C₇₀ の混入によって摂動を受けた C₆₀ からの発光であると解釈されている。W. Guss らも単結晶において 90K で消光するピークについて報告している。彼らは X₂-trap からの発光と分類し、アントラセン結晶からの類推で、表面効果による trap からの発光と推定している。この 90K で消光する発光帯を TypeC と名付けることにする。A.5 で述べたように、試料 VI において TypeC 発光は試料を空气中で保存したことによる経時変化の後に現れている（図 A.4 (c) (d)）。従って、TypeC の発光の始状態は不純物中心ではなく、表面効果から生じる trap と考えるのが適当であろう。例えば、C₆₀ は空气中的酸素と反応することが知られているので、酸素が吸着したことによって摂動を受けた表面部分より誘起された trap であるかもしれない。

4.4.2 TypeD 発光

A.4 で詳述するが、単結晶：試料 V の発光スペクトルには、新たに 840nm (1.476eV) をメインピークとする振動構造を伴った発光帯が観測された。この発光帯は、25K から 50K にかけて消光する。また、バンド内 735nm (1.69eV) で共鳴励起したときにも現れる。1.69eV 付近で励起波長をシフトさせても TypeA に属するピークのような Raman 線的なシフトは見られなかった。したがって、この発光帯は TypeA の発光始状態よりもさらに深いバンド内の trap が始状態と考えられる。この発光帯を TypeD と名付ける。試料 V は他の単結晶と比べると光沢に欠け、よい結晶状態の試料ではないと思われる。おそらく TypeD 発光は、結晶成長の過程で生じた格子欠陥や、不整によって誘発されたギャップ内にある深い trap からの発光であろう。

TypeC、TypeD どちらも、結晶の純度を高めたり、結晶状態をよくすることで取り除ける発光帯である。従って、本質的に TypeA、TypeB 発光とは異なる発光帯である。

5. まとめと今後の課題

本研究では C_{60} 薄膜と気相成長法によって作成した単結晶を用いて、4K~300K の温度範囲で、光学スペクトル測定をおこなった。薄膜においては吸収、発光スペクトルを測定し、吸収端から光学バンドギャップエネルギーを 1.84eV と見積もった。単結晶においては反射、発光、励起スペクトルを測定した。反射、励起スペクトルは少なくとも 2~5eV では反相関の関係があった。発光スペクトルには強い試料依存性があり、10K 以下での発光スペクトルは大別して TypeA、TypeB の励起閾値の異なる発光帯の重ね合わせであることがわかった。

今後の課題

- 1). 光伝導では 260K 以上で 1.65eV に電気伝導の異常が起こることが報告されている⁽³⁴⁾。このエネルギーは TypeA 発光と一致している。260K 以上では TypeA 発光はほとんど発光しない一方で光伝導が立ち上がるので、反相関関係があるように思われる。光伝導における異常と発光との関連性を探るために、発光測定と光伝導測定を同時に、同じ試料において行うことは重要である。
- 2). 発光スペクトルの試料依存性や経時変化は、光誘起重合と関連した現象である可能性が高い。Raman 活性モードの振動数シフトが光重合が起こっているか否かの指標となっているので、Raman 測定と発光測定を同時にすることで、結晶の状態を把握して発光スペクトルが得られるようになるであろう。特にダイマー発光の特定のためには必要となる手法であろう。
- 3). 光重合は 200°C 以上にアニールすると解消することがわかっているため、アニール前後の低温での発光スペクトルを比較することは有意義であろう。
- 4). C_{60} は一重項に励起された電子の大部分が発光しないで三重項に項間交差する系で、励起状態はほとんど三重項状態の電子によって占められる。TypeA 発光はマイクロ波により変調される三重項と対応する一重項からの発光であることが報告されている。マイクロ波や磁場との共鳴実験から面白い知見が得られるかもしれない。

Appendix

A.1 発光強度のアレニウス型の消光

ある準位の初期電子数 N_0 とし、電子数 N は時間とともに輻射、非輻射遷移によって次のように変化する。ただし、 τ_r , τ_{nr} は輻射遷移、非輻射遷移の寿命である。

$$\frac{dN}{dt} = N_0 - \left(\frac{1}{\tau_r} + \frac{1}{\tau_{nr}} \right) N$$

平衡状態の時

$$N = \frac{N_0}{\left(\frac{1}{\tau_r} + \frac{1}{\tau_{nr}} \right)}$$

となる。

発光強度 I は、 $I = \frac{1}{\tau_r} N$ だから

$$\frac{1}{\tau_{nr}} = k \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right)$$

と、アレニウス型の熱消光を仮定すると、

$$I = \frac{I_0}{1 + \tau_r k \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right)}$$

となり、温度 0K での発光で強度で規格化した発光強度を関数

$$f\left(\frac{1}{T}\right) = \frac{1}{1 + P \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right)}$$

$$P = \tau_r k$$

$$k_B = 11604.4 \left[\text{eV K}^{-1} \right]; \text{ボルツマン因子}$$

でフィットできる。温度 0 K での強度を知ることはできないので十分低温のほとんど強度が変わらない値を I_0 とみなす。

こうして、考えている準位の非輻射遷移の活性化エネルギー E_a を見積もることができる。

A.2 光重合

C₆₀ 結晶を紫外光または可視光で室温で照射することによって分子の重合が起こることが、質量分析によって確かめられた⁽⁴⁰⁾。光重合は 2 分子が分子間で平行に向かい合った二重結合が“2-2 シクロ付加” (“2-2 cyclo-addition”) 光化学反応によってσ結合することで起こると提唱されている⁽⁴²⁾。こうして 2 分子間でダイマーができると共に、より多くの分子から鎖状のオリゴマーが形成されている可能性もある。室温で光照射を受けた試料は 118cm^{-1} ^(40,45) に新たな Raman 活性モードが現れ、いくつかの Raman 線が $\pm 10\text{cm}^{-1}$ 程度に分裂することが報告されている⁽⁴⁵⁾。前者はダイマーの分子間振動モードで、後者は光重合による対称性の低下によって縮退が解けているものと考えられている。また孤立分子の A_g モード、“pentagonal pinch mode” 1469cm^{-1} 、は光重合によって 1459cm^{-1} に軟化する⁽⁴¹⁻⁴⁶⁾。このモードの軟化は光重合が完全に起こっていることの指標となっている。以上のような特徴を示す光重合は室温で顕著に起こり、250K 以下では起こりにくい⁽⁴²⁾。250K 以上では個々の分子は自由回転しているので、二重結合が向き合う確率が高くなるために 250K 以上で光重合が顕著に起こると考えられている。また、473K にアニールすると光重合は解消されることも報告されている⁽⁴⁶⁾。

A.3 C₆₀ における Herzberg-Teller 遷移

I_h の対称性をもつ C₆₀ 分子では、最低励起状態 $(h_u)^9 (l_u)^1$ では分子の対称性は T_{1g}、T_{2g}、G_g、H_g の規約表現のいずれかであり、基底状態 $(h_u)^{10}$ では A_g に属している。従って、HOMO-LUMO 遷移は双極子禁制である。しかし、より高エネルギーにある T_{1u} 準位を仮想的に経由して遷移することは可能である。実際には、パリティが奇の分子内振動モードと結合して双極子遷移する。この振電

遷移では

$$\Gamma(\text{基底状態}) \times \Gamma(\text{励起状態}) \times \Gamma(\text{双極子演算子}) \times \Gamma(\text{振動モード})$$

が全対称 A_g を含むような遷移だけが許される。 I_h 対称性では双極子演算子の表現は T_{1u} になる。最低励起状態が T_{1g} 、 T_{2g} 、 G_g 、 H_g のいずれであるかによって結合する振動モードが決まる。各励起状態について許容になる振動モードを次の表に示す。

励起状態	振動モード
T_{1g}	a_u, t_{1u}, h_u
T_{2g}	g_u, h_u
G_g	t_{2u}, g_u, h_u
H_g	t_{1u}, t_{2u}, g_u, h_u

A.4 試料 V についての発光スペクトルと共鳴励起発光

3.2、3.3 で示したような TypeA、TypeB の違いのみが現れるだけではなく、試料によってはさらに異なるピークを伴う発光スペクトルが観測されるものもある。試料 V はその一つの例である。

A.4.1 バンド間励起発光スペクトル

試料 V において、実験法 2.3.2 に従い、514.5nm (2.41eV) 光励起下での 10K~300K の温度範囲での発光スペクトルを図 A.1 (a) に示す。この試料の 10K での発光スペクトルは、試料 III の 12K での発光スペクトル (TypeA 図 3.5) と類似しているが、長波長側の構造が大きく異なり、TypeA、TypeB に分類した試料では見られないブロードなピークが 840nm (1.48eV) を中心に現れた。このピークは 25K から 50K にかけて消光した。50K でのスペクトルを基準とした差スペクトルをとると消光する発光帯の様子がよくわかる (図 A.1 (b))。この発光帯の 840nm (1.48eV) ピーク強度の温度変化から熱消光の活性化エネルギーを見積もるとおよそ 44meV になる。

A.4.2 バンド内共鳴励起発光スペクトル

また実験法 2.3.3 に従い、732nm (1.69eV) 光でバンド内共鳴励起すると、4K では TypeA に属するピークに加えて、3.4.1 で述べたバンド間励起で新しく現れる発光帯の第一ピーク 840nm (1.48eV) が現れ、15K まで増加した後、やはり 50K までに消滅する (図 A.2 (a) (b))。また、TypeA に属する 750nm (1.65eV) ピークは 50K まで増加した。

4K で励起エネルギーを共鳴範囲で変えると、TypeA に属するピークは、図 3.13 (c) に示した試料 IV の場合と同じように、励起波長と共に Raman 線的にシフトする。一方、750nm (1.65eV) ピークは全くピーク位置を変えなかった。従って、このピークの発光の始状態はバンド内の TypeA (1.69eV) よりさらに深いトラップと考えられる。

A.5 発光スペクトルのサイト依存性と経時変化

C_{60} 単結晶の発光スペクトルには、同じ試料でも励起する位置によって発光スペクトルが異なる、いわゆるサイト依存性がある。TypeA+B の試料において励起するサイトの違う 4.5K での発光スペクトルを図 A.3 に示す。#1 に比べ #2 では短波長側の TypeB に属するピーク強度が小さく、長波長側でも全体的に強度が減っている。このようにサイトによる発光スペクトルの違いは、いくつかのピークの相対強度の変化に起因している。

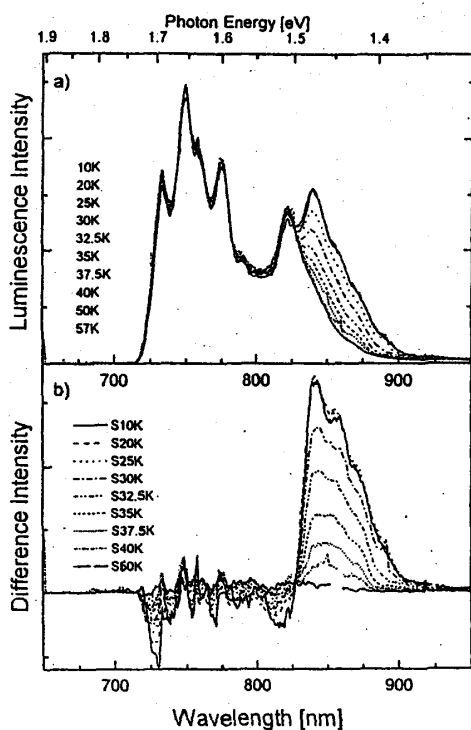


図 A.1 単結晶、試料 V の 10K~57K での発光スペクトル(a)と、それらの 57K との差スペクトル。

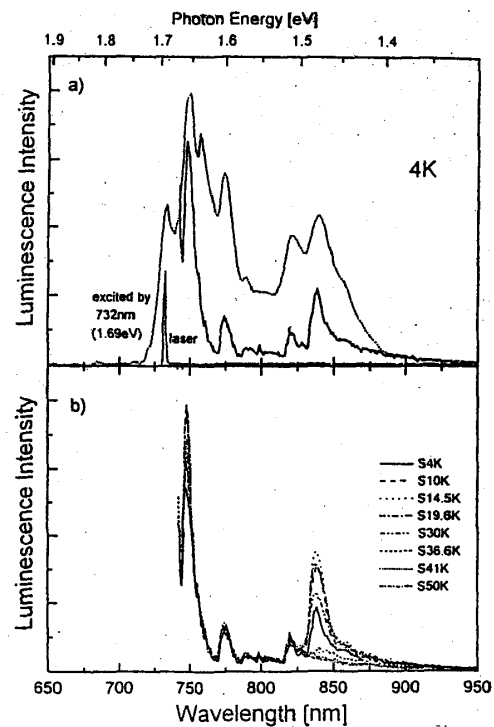


図 A.2 試料 V における 4K でのギャップ内共鳴励起発光スペクトル(a)と、その温度変化。

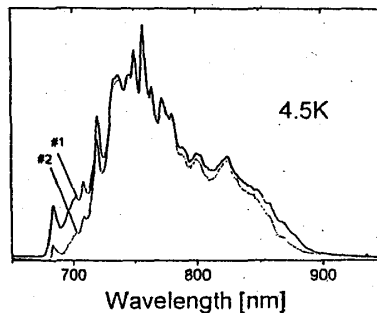


図 A.3 Type A+B 試料における発光スペクトルのサイト依存性。

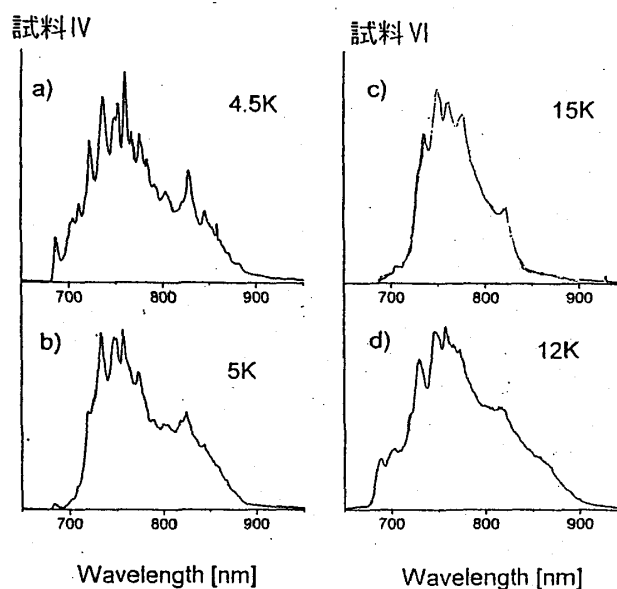


図 A.4 試料 IV(a、b)、試料 VI(c、d)の発光スペクトルの経時変化。

また 3.2.2 で述べたように、試料 III において測定の過程で、発光スペクトルは経時変化を示す (図 3.10)。前述のようにサイト依存性があるので、あるサイトの経時変化について観測されているのは試料 III における図 3.10 での (b) から (c) への変化のみである。しかし、測定時の印象からサイトの違いによる変化を上回る経時変化があるようである。図 A.4 (a)、(b) に試料 IV について 4.5K での発光スペクトル (a)、室温でクライオスタット中に 26 日間放置した後の 5K での発光スペクトル (b) を示す。3.3.1 において TypeB に分類したピークが著しく減少しているのがわかる。図 A.4 (c)、(d) には試料 VI について 15K での発光スペクトル (c) と、室温で空气中に 65 日間保管した後の 12K での発光スペクトル (b) を示す。明らかに (c) から (d) への変化は 15K と 12K の温度差を上回る違いが見られ、特に 700nm 付近での盛り上がり、820nm 以上での盛り上がりが目立つ。この 700nm 付近の発光帯は 3.4 で述べたように、90K で消光する成分である。以上のように、発光スペクトルは測定による光照射、温度昇降や、室温での保存により経時変化を生じる。経時変化は TypeB 発光が減少し、長波長側にブロードな発光帯が現れるという傾向をもつ。

謝辞

この研究を進めるにあたり、全般にわたり指導して下さった神野賢一先生に心より感謝申し上げます。温かく見守って下さった加藤利三先生に感謝申し上げます。単結晶の試料を快く提供していただいた石黒武彦先生と単結晶の育成法をお教え下さった松浦誠治氏にお礼申し上げます。また薄膜試料を提供して下さい下さったロシア、クルチャトフ研究所の A. Kolmakov 氏、V. Stankevitch 氏にお礼申し上げます。白井正伸氏には実験全般にわたり協力、教授していただきました。松本珠緒さんにはいろいろ疑問に答えていただきました。大西彰正氏には実験に協力していただき、また分子研でもお世話になりました。阿部政弘氏には終始励ましをいただきました。芦田昌明氏、太田治氏、加藤有行氏、新井秀幸君には何かと協力していただきました。この他、研究を遂行するに当たり協力して下さい下さった方々、励ましを下された皆様にこの場を借りてお礼申し上げます。

参考文献

- 1) R. C. Haddon, L.E. Brus and K. Raghavachari : Chem. Phys. Lett. 125 (1986) 459
- 2) S. Saito and A. Oshiyama : Phys. Rev. Lett. 66 (1991) 2637
- 3) J. E. Fisher, P. A. Heiney, A. R. McGhie, W. J. Romanow, A. M. Denenstein, J. P. McCauley, Jr. and A. B. Smith III : Science 252 (1991) 1288
- 4) P. A. Heiney, J. E. Fischer, A. R. McGhie, W. J. Romanow, A. M. Denenstein, J. P. McCauley, Jr., A. B. Smith III and D. E. Cox : Phys. Rev. Lett. 66 (1991) 2911
- 5) G. Van Tendloo, S. Amekinkx, M. A. Verhaijen, P. H. M. van Loosdrecht and G. Meijer : Phys. Rev. Lett. 69 (1992) 1065
- 6) Y. Wang : J. Phys. Chem. 96 (1992) 764
- 7) H. Ajie, M. M. Alvarez, S. J. Anz, R. D. Beck, F. Diederich, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, W. Krätschmer, Y. Rubin, K. E. Schriver, D. Sensharma and R. L. Whetten : J. Phys. Chem. 94 (1990)

8630

- 8) T. W. Ebbesen, K. Tanigaki and S. Kuroshima : Chem.Phys.Lett. **181** (1991) 501
- 9) M.Lee, O. Song, J. Seo, D. Kim, Y. D. Suh, S. M. Jin and S. K. Kim : Chem.Phys.Lett. **196** (1992) 325
- 10) K. Pichler, S. Graham, O. M. Gelsen, R.H. Friend, W. J. Romanow, J. P. Mccauley.Jr, N. Coustel, J. E. Fischer and A. B. Smith III : J.Phys. : Condens.Matter : **3** (1991) 9295
- 11) X. Wei, V.Vardeny, D. moses, V. I. Srdanov and F. Wudl : Synthetic Metals **49-50** (1992) 549
- 12) S. Jeglinski, V.Vardeny, D. moses, V. I. Srdanov and F. Wudl : Synthetic Metals **49-50** (1992) 557
- 13) S. C. Graham, K. Pichler, R.H. Friend, W. J. Romanow, J. P. Mccauley.Jr, N. Coustel, J. E. Fischer and A. B. Smith III : Synthetic Metals **49-50** (1992) 531
- 14) C. Reber, L. Yee, J. McKiernan, J. I. Zink, R.S. Williams, W. M. Tong, D. A. A. Ohlberg, R. L. Whetten and F. Diederich : J.Phys.Chem **95** (1991) 2127
- 15) M. K. Kelly, P.Etchegoin and D.Fuchs : Phys.Rev.B **46** (1992) 4963
- 16) M. Matus, H. Kuzmany and Sohmen : Phys.Rev.Lett : **68** (1992) 2822
- 17) J. L. Sauvajol, Z. Hricha, N. Coustel, A. Zahab and R. Aznar : J.Phys. : Condens.Matter **5** (1993) 2045
- 18) R. W. Lof, M. A. van Veenendaal, B. Koopmans, H. T. Jonkman and G. A. Sawatzky : Phys.Rev.Lett. **68** (1992) 3942
- 19) D. R. Haynes, A. Tokmakoff and S. M. George : Chem.Phys.Lett. **214** (1993) 50
- 20) H. J. Byrne, W. Maser, W. W. Rühle, A. Mittelbach, W. Hönle, H. G. Schnering, B. Movaghar and S. Roth : Chem.Phys.Lett. **204** (1993) 461
- 21) 安田、内藤、岩佐、国府田 : 物理学会秋の分科会予稿集 p.339 (1992)
- 22) Y. Wasa, T. Koda and S. Koda : Synthetic Metals **55** (1993) 3033
- 23) P. N. Saeta, B. I. Greene, A. R. Kortan, N. Kopylov and F. A. Thiel : Chem.Phys.Lett. **190** (1992) 184
- 24) S. L. Ren, Y. Wang, A. M. Rao, E. McRae, J. M. Holden, T. Hager, KaiAn. Wang, Wen-Tse. Lee, H. F. Ni, J. Selegue and P. C. Eklund : Appl.Phys.Lett. **59** (1991)2678
- 25) P. Milani, M. Manfredini, G. Guizzetti, F. Marabelli and M. Patrini : Solid State Com. **90** (1994) 639
- 26) D.J. van den Heuvel, I.Y.Chan, E.J.J. Groenen, M.Matsushita, J.Schmidt and G.Meijer : Chem.Phys.Lett. **233** (1995) 284
- 27) D.J. van den Heuvel, I.Y.Chan, E.J.J. Groenen, J.Schmidt and G.Meijer : Chem.Phys.Lett. **231** (1994) 111
- 28) W. Guss, J. Feldmann, E. O. Göbel and C. Taliani : Phys.Rev.Lett. **72** (1994) 2644
- 29) R. D. Averitt, P. M. Pippenger, V. O. papanyan, J. A. Dura, P. Nordlander and N. J. Halas : Chem.Phys.Lett. **242** (1995) 592
- 30) Y.Wang, J. M. Holden, A. M. Rao, P. C. Eklund, U. D. Venkateswaran, G. Dresselhaus and M. S. Dresselhaus : Phys.Rev.B **51** (1995) 4547
- 31) U. D. Venkateswaran, M.G. Schall, Y.Wang, P. Zhou and P. C. Eklund : Solid State Com. **96** (1995) 951

- 32) D.J. van den Heuvel, G. J. B. van den Berg, E.J.J. Groenen, J.Schmidt, I. Holleman and G. Meijer :
J.Phys.Chem. **99** (1995) 11644
- 33) T. Tsubo and K. Nasu : J.Phys.Soc.Jpn **63** (1994) 2401
- 34) S. Matsuura and T.Ishiguro : Phys.Rev.B **51** (1995) 10217
- 35) K. Maruyama, T. Tsuzuki, T. Ishiguro, H. Endo, K. Kikuchi, Y. Achiba and I. Ikemoto :
J.Phys.Soc.Jpn. **62** (1993) 2889
- 36) 市田、矢嶋、中村、篠原、齊藤 : 物理学会第 50 回年回予稿集 p.425 (1995)
- 37) E.J.J. Groenen, O.G.Poluektov, M.Matsushita, J. Schmidt and J.H.van den Waals : Chem.Phys.Lett.
197 (1992) 314
- 38) M. A. Rerekhin, N. Y. Svechnikov, V. G. Stankevitch, A. A. Kolmakov, V. A. Stepanov, M. Kamada,
K. Kan'no and I. Akimoto : now on printing.
- 39) A. Kolmakov, V. Stankevitch, N. Svechnikov, P. Dudin, N. Artemev, H. Berger, G. Clerc, G.
Margaritondo, M. Kamada, S. Hirose, K. Kan'no, I. Akimoto and T. Matsumoto : now on printing.
- 40) A. M. Rao, P. Zhou, Kai-An. Wang, G. T. Hager, J. M. Holden, Y. Wang, Wen-Tse. Lee, Xiang-Xin.
Bi, P. C. Eklund, D. S. Cornett, M. A. Duncan and I. J/ Amster : Science **259** (1993) 955
- 41) P. Zhou, A. M. Rao, Kai-An. Wang, J. D. Robertson, C. Eloi, M. S. Meier, S. L. Ren, Xiang-Xin. Bi,
P. C. Eklund and M. S. Dresselhaus : Appl.Phys.Lett. **60** (1992) 2871
- 42) P. Zhou, Zheng-Hong. Dong, A. M. Rao and P. C. Eklund : Chem.Phys.Lett. **211** (1993) 337
- 43) P. Zhou, J. M. Holden, Zheng-Hong. Dong, Xiang-Xin. Bi and P. C. Eklund : Chem.Phys.Lett. **211**
(1993) 341
- 44) P. C. Eklund, A. M. Rao, P. Zhou, Y. Wang, Kai-An. Wang, G. T. Hager and J. M. Holden :
Mat.Sci.Eng. **B19** (1993) 154
- 45) G. P. Lopinski, J. R. Fox and J. S. Lannin : chem.Phys.Lett. **239** (1995) 107
- 46) Y. Wang, : Chem.Phys.Lett. **217** (1994) 4
- 47) G. B. Adams, J. B. Page, O. F. Sankey and M. O'Keeffe : Phys.Rev.B **50** (1994) 17471
- 48) David E. Weeks and William G. Harter : J.Chem.Phys. **90** (1989) 4744
- 49) D. S. Bethune, : Chem.Phys.Lett. **174** (1990) 219
- 50) F. Negri, G. Orlandi and F. Zerbetto : J.Chem.Phys. **97** (1992) 6496